

25/2/1

Derwent WPI

(c) 2005 Thomson Derwent. All rights reserved.

014836717

WPI Acc No: 2002-657423/200270

XRAM Acc No: C02-184415

**Oxidizing composition for treating keratinic materials,
especially human hair, includes an amphiphilic polymer comprising
sulfo-functional ethylenically unsaturated monomer units and a
hydrophobic portion**

Patent Assignee: L'OREAL SA (OREA); KRAVTCHENKO S (KRAV-I); LAGRANGE A
(LAGR-I)

Inventor: KRAVTCHENKO S; LAGRANGE A

Number of Countries: 101 Number of Patents: 011

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
Patent No	Kind	Date	Week			
WO 200251369	A1	20020704	WO 2001FR4077	A	20011219	200270 B
FR 2818540	A1	20020628	FR 200016954	A	20001222	200270
FR 2818543	A1	20020628	FR 2001328	A	20010111	200270
EP 1347736	A1	20031001	EP 2001994913	A	20011219	200365
			WO 2001FR4077	A	20011219	
KR 2003063461	A	20030728	KR 2003708492	A	20030621	200382
BR 200116705	A	20031223	BR 200116705	A	20011219	200406
			WO 2001FR4077	A	20011219	
AU 2002225110	A1	20020708	AU 2002225110	A	20011219	200427
US 20040074015	A1	20040422	WO 2001FR4077	A	20011219	200428
			US 2003451409	A	20031201	
CN 1492753	A	20040428	CN 2001822831	A	20011219	200446
MX 2003005517	A1	20031101	WO 2001FR4077	A	20011219	200468
			MX 20035517	A	20030618	
JP 2004538248	W	20041224	WO 2001FR4077	A	20011219	200502
			JP 2002552516	A	20011219	

Priority Applications (No Type Date): FR 2001328 A 20010111; FR 200016954 A 20001222

Designated States (National): AE; AG; AL; AM; AT; AU; AZ; BA; BB; BG; BR; BY; BZ; CA; CH; CN; CO; CR; CU; CZ; DE; DK; DM; DZ; EC; EE; ES; FI; GB; GD; GE; GH; GM; HR; HU; ID; IL; IN; IS; JP; KE; KG; KP; KR; KZ; LC; LK; LR; LS; LT; LU; LV; MA; MD; MG; MK; MN; MW; MX; MZ; NO; NZ; OM; PH; PL; PT; RO; RU; SD; SE; SG; SI; SK; SL; TJ; TM; TN; TR; TT; TZ; UA; UG; US; UZ; VN; YU; ZA; ZM; ZW

Designated States (Regional): AT; BE; CH; CY; DE; DK; EA; ES; FI; FR; GB; GH; GM; GR; IE; IT; KE; LS; LU; MC; MW; MZ; NL; OA; PT; SD; SE; SL; SZ; TR; TZ; UG; ZM; ZW; AL; LI; LT; LV; MK; RO; SI

Abstract (Basic): WO 200251369 A1

NOVELTY - Cosmetic or dermatological composition for treating keratinic materials, comprising an oxidizing agent, includes an amphiphilic polymer (I) comprising sulfo-functional ethylenically unsaturated monomer units and a hydrophobic portion.

USE - The composition is especially useful for treating human hair, either as a hair bleach or as an oxidizing composition for use in oxidation dyeing or permanent deformation.

ADVANTAGE - The composition is nonflowable and remains in place at the point of application.

pp; 57 DwgNo 0/0

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①⑪ N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 818 543

②⑪ N° d'enregistrement national :

01 00328

⑤① Int Cl⁷ : A 61 K 7/13, A 61 K 7/135, 7/09

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 11.01.01.

③⑦ Priorité : 22.12.00 FR 00016954.

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 28.06.02 Bulletin 02/26.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥⑦ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : L'OREAL Société anonyme — FR.

⑦② Inventeur(s) : KRAVTCHENKO SYLVAIN et
LAGRANGE ALAIN.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : L'OREAL.

⑤④ COMPOSITION OXYDANTE POUR LE TRAITEMENT DES MATIERES KERATINIQUES A BASE DE
POLYMERES AMPHIPHILES D'AU MOINS UN MONOMERE A INSATURATION ETHYLENIQUE A
GROUPEMENT SULFONIQUE ET COMPORTANT UNE PARTIE HYDROPHOBE.

⑤⑦ La présente demande concerne une composition cos-
métique destinée au traitement des matières kératiniques
comprenant dans un support approprié pour les matières
kératiniques:

(a) au moins un polymère amphiphile comportant au
moins un monomère à insaturation éthylénique à groupe-
ment sulfonique, sous forme libre ou partiellement ou tota-
lement neutralisée et en outre au moins une partie
hydrophobe,

(b) au moins un oxydant.

FR 2 818 543 - A1



**COMPOSITION OXYDANTE POUR LE TRAITEMENT DES MATIERES
KERATINIQUES A BASE DE POLYMERES AMPHIPHILES D'AU MOINS UN
MONOMERE A INSATURATION ETHYLENIQUE A GROUPEMENT SULFONIQUE ET
COMPORTANT UNE PARTIE HYDROPHOBE**

5

La présente invention a trait à une composition oxydante gélifiée, destinée au traitement des matières kératiniques comprenant un polymère amphiphile comportant au moins un monomère à insaturation éthylénique à groupement sulfonique, sous forme libre ou partiellement ou totalement neutralisée et en outre au moins une partie hydrophobe ainsi
10 que ses utilisations pour la teinture, pour la déformation permanente ou pour la décoloration des fibres kératiniques humaines et en particulier des cheveux.

Il est connu de décolorer les fibres kératiniques et en particulier les cheveux humains, avec des compositions de décoloration contenant un ou plusieurs agents oxydants.
15 Parmi les agents oxydants classiquement utilisés, on peut citer le peroxyde d'hydrogène ou des composés susceptibles de produire le peroxyde d'hydrogène par hydrolyse, tels que le peroxyde d'urée ou les persels comme les perborates, les percarbonates et les persulfates, le peroxyde d'hydrogène et les persulfates étant particulièrement préférés.

Lesdites compositions de décoloration se présentent principalement sous forme de
20 produits anhydres (poudres ou crèmes) contenant des composés alcalins (amines et silicates alcalins), et un réactif peroxygéné tels que les persulfates, perborates ou percarbonates, d'ammonium ou de métaux alcalins, que l'on dilue au moment de l'emploi avec une composition aqueuse de peroxyde d'hydrogène.

Les compositions de décoloration peuvent aussi résulter du mélange, au moment de
25 l'emploi, de la poudre anhydre de réactif peroxygéné avec une composition aqueuse contenant les composés alcalins et une autre composition aqueuse contenant le peroxyde d'hydrogène.

Les compositions de décoloration se présentent également sous forme de compositions aqueuses épaissies de peroxyde d'hydrogène, prêtes à l'emploi.

30

Par "composition prête à l'emploi" on entend, au sens de l'invention, la composition destinée à être appliquée telle quelle sur les fibres kératiniques, c'est à dire qu'elle peut être stockée telle quelle avant utilisation ou résulter du mélange extemporané de deux ou
35 plusieurs compositions.

Il est connu par ailleurs de teindre les fibres kératiniques et en particulier les cheveux humains avec des compositions tinctoriales contenant des précurseurs de colorant d'oxydation, en particulier des ortho ou paraphénylènediamines, des ortho ou paraaminophénols, des composés hétérocycliques, appelés généralement bases d'oxydation. Les précurseurs de colorants d'oxydation, ou bases d'oxydation, sont des composés incolores ou faiblement colorés qui, associés à des produits oxydants, peuvent donner naissance par un processus de condensation oxydative à des composés colorés et colorants. On sait également que l'on peut faire varier les nuances obtenues avec ces bases d'oxydation en les associant à des coupleurs ou modificateurs de coloration, ces derniers étant choisis notamment parmi les métadiamines aromatiques, les métaaminophénols, les métadiphénols et certains composés hétérocycliques tels que des composés indoliques.

L'agent oxydant présent dans la composition oxydante telle que définie ci-dessus peut être choisi parmi les agents oxydants classiquement utilisés pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, et parmi lesquels on peut citer le peroxyde d'hydrogène ou des composés susceptibles de produire le peroxyde d'hydrogène par hydrolyse tels que le peroxyde d'urée, les persels comme les perborates et persulfates. Le peroxyde d'hydrogène est particulièrement préféré.

Pour localiser le produit de décoloration ou de teinture à l'application sur les cheveux afin qu'il ne coule pas sur le visage ou en dehors des zones que l'on se propose de décolorer, on a jusqu'ici eu recours à l'emploi d'épaississants traditionnels tels que l'acide polyacrylique réticulé, les hydroxyéthylcelluloses, certains polyuréthanes, les cires, et en outre, dans le cas des compositions aqueuses de décoloration, à des mélanges d'agents tensio-actifs non-ioniques de HLB (Hydrophilic Lipophilic Balance), qui, convenablement choisis, engendrent l'effet gélifiant quand on les dilue au moyen d'eau et/ou d'agents tensio-actifs.

Cependant, la demanderesse a constaté que les systèmes épaississants mentionnés ci-dessus ne permettaient pas d'obtenir des décolorations suffisamment puissantes et homogènes et laissaient les cheveux rêches.

Par ailleurs, elle a également constaté que les compositions de décoloration prêtes à l'emploi contenant le ou les agents oxydants, et en outre les systèmes épaississants de l'art antérieur ne permettaient pas une application suffisamment précise sans coulures ni chutes de viscosité dans le temps.

On sait également que la technique la plus usuelle pour obtenir une déformation permanente des cheveux consiste, dans un premier temps, à réaliser l'ouverture des

liaisons disulfures -S-S- de la kératine (cystine) à l'aide d'une composition contenant un agent réducteur adapté (étape de réduction) puis, après avoir rincé la chevelure ainsi traitée, à reconstituer dans un second temps lesdites liaisons disulfures en appliquant, sur les cheveux préalablement mis sous tension (bigoudis et autres), une composition oxydante (étape d'oxydation, dite aussi de fixation) de façon à donner finalement aux cheveux la forme recherchée. Cette technique permet ainsi de réaliser indifféremment soit l'ondulation des cheveux, soit leur défrisage ou leur décrêpage. La nouvelle forme imposée aux cheveux par un traitement chimique tel que ci-dessus est éminemment durable dans le temps et résiste notamment à l'action des lavages à l'eau ou par shampoings, et ceci par opposition aux simples techniques classiques de déformation temporaire, telles que de mise en pli.

Les compositions réductrices utilisables pour la mise en oeuvre de la première étape d'une opération de permanente contiennent généralement, à titre d'agents réducteurs, des sulfites, des bisulfites, des alkyl-phosphines ou de préférence des thiols. Parmi ces derniers, ceux couramment utilisés sont la cystéine et ses divers dérivés, la cystéamine et ses dérivés, l'acide thiolactique ou l'acide thioglycolique, leurs sels ainsi que leurs esters, notamment le thioglycolate de glycérol.

Concernant les compositions oxydantes nécessaires à la mise en oeuvre de l'étape de fixation, on fait le plus souvent appel, dans la pratique, à des compositions à base d'eau oxygénée.

Par ailleurs, on recherche depuis de nombreuses années des formulations cosmétiques sous forme de gels transparents. Ce type de présentation est très appréciée par le consommateur pour des raisons esthétiques et pour des raisons de facilité et de confort d'utilisation.

La forme gel correspond le plus souvent à une préoccupation pratique pour le formulateur : faciliter la prise du produit hors de son conditionnement sans perte significative, limiter la diffusion du produit à la zone locale de traitement et pouvoir l'utiliser dans des quantités suffisantes pour obtenir l'effet cosmétique recherché. Cet objectif est important pour les formulations oxydantes utilisées en teinture capillaire, pour les permanentes ou pour la décoloration des cheveux. Celles-ci doivent bien s'étaler et se répartir de façon régulière le long des fibres kératiniques et ne pas couler sur le front, la nuque, le visage ou dans les yeux.

Il est généralement difficile d'obtenir des gels à base de peroxyde tel que le peroxyde d'hydrogène stables à la conservation en utilisant des épaississants et/ou des gélifiants hydrosolubles classiques, par exemple ceux du type polymère acrylique réticulé comme ceux vendus sous le nom CARBOPOL par la société GOODRICH. Les peroxydes sont

utilisés en cosmétique sous forme de solutions aqueuses acides pour des raisons de stabilité. Ils conduisent le plus souvent en présence des gélifiants classiques à des variations sensibles de la viscosité du gel durant le stockage.

- 5 On connaît dans le brevet US 4.804.705. des gels à base de peroxyde d'hydrogène contenant un gélifiant formé par réaction d'une hydroxyéthylcellulose quaternisée du type CELQUAT (produit vendu par NATIONAL STARCH), d'une solution aqueuse à 15% en poids d'un polymère poly(acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique) non-réticulé du type COSMEDIA HSP-1180 (produit vendu par HENKEL) et d'un polystyrène sulfonate de sodium du type FLEXAN 3 (produit vendu par NATIONAL STARCH), utilisés dans des concentrations particulières.

- 15 La demanderesse a découvert de manière surprenante qu'il est possible d'obtenir des compositions de décoloration prêtes à l'emploi qui ne coulent pas et restent donc bien localisées au point d'application, et qui permettent aussi d'obtenir des décolorations puissantes et homogènes tout en laissant les cheveux moins rêches si on introduit dans la composition une quantité efficace d'un polymère amphiphile particulier.

- 20 La demanderesse a également découvert de manière surprenante une nouvelle famille d'agents épaississants et/ou gélifiants permettant d'obtenir des gels transparents à base d'oxydants et de préférence de peroxyde d'hydrogène ou de composé oxydant susceptible de libérer du peroxyde d'hydrogène, stables au stockage. Il s'agit de polymère amphiphile comportant au moins un monomère à insaturation éthylénique à groupement sulfonique, sous forme libre ou partiellement ou totalement neutralisée et en outre au moins une partie hydrophobe. Ces nouveaux agents gélifiants n'affectent pas les propriétés oxydantes du peroxyde d'hydrogène ou d'un composé susceptible de produire le peroxyde d'hydrogène par hydrolyse présent dans le gel ainsi formé.

- 30 La présente invention a donc pour objet une composition cosmétique et/ou dermatologique destinée au traitement des matières kératiniques comprenant dans un support approprié pour les matières kératiniques :

- (a) au moins un polymère amphiphile comportant au moins un monomère à insaturation éthylénique à groupement sulfonique, sous forme libre ou partiellement ou totalement neutralisée et en outre au moins une partie hydrophobe et,
- 35 (b) au moins un oxydant.

L'invention concerne également l'utilisation de ces polymères comme agent épaississant et/ou gélifiant dans des compositions cosmétiques et/ou dermatologiques comprenant au moins un oxydant.

- 5 Selon l'invention l'agent oxydant est de préférence choisi dans le groupe constitué par le peroxyde d'hydrogène et les composés susceptibles de produire par hydrolyse du peroxyde d'hydrogène, ou leurs mélanges.

10 Mais d'autres caractéristiques, aspects, objets et avantages de l'invention apparaîtront encore plus clairement à la lecture de la description et des exemples qui suivent.

Polymères amphiphiles selon l'invention

15 Les polymères conformes à l'invention sont des polymères amphiphiles comportant au moins un monomère à insaturation éthylénique à groupement sulfonique, sous forme libre ou partiellement ou totalement neutralisée et comprenant au moins une partie hydrophobe.

On entend par polymère amphiphile, tout polymère comportant à la fois une partie hydrophile et une partie hydrophobe et notamment une chaîne grasse.

20 La partie hydrophobe présente dans les polymères de l'invention comporte de préférence de 6 à 50 atomes de carbone, plus préférentiellement de 6 à 22 atomes de carbone, plus préférentiellement encore de 6 à 18 atomes de carbone, et plus particulièrement de 12 à 18 atomes de carbone.

25 De façon préférentielle, les polymères conformes à l'invention sont neutralisés partiellement ou totalement par une base minérale (soude, potasse, ammoniacale) ou une base organique telle que la mono-, di- ou tri-éthanolamine, un aminométhylpropanediol, la N-méthyl-glucamine, les acides aminés basiques comme l'arginine et la lysine, et les mélanges de ces composés.

30

Les polymères amphiphiles conformes à l'invention ont généralement un poids moléculaire moyen en nombre allant de 1000 à 20 000 000 g/mole, de préférence allant de 20 000 à 5 000 000 et plus préférentiellement encore de 100 000 à 1 500 000 g/mole.

Les polymères amphiphiles selon l'invention peuvent être réticulés ou non-réticulés.

De préférence, on choisit des polymères amphiphiles réticulés.

Lorsqu'ils sont réticulés, les agents de réticulation peuvent être choisis parmi les composés à polyinsaturation oléfinique couramment utilisés pour la réticulation des polymères obtenus par polymérisation radicalaire.

5 On peut citer par exemple, le divinylbenzène, l'éther diallylique, le dipropylèneglycol-diallyléther, les polyglycol-diallyléthers, le triéthylèneglycol-divinyléther, l'hydroquinone-diallyl-éther, le di(méth)acrylate d'éthylèneglycol ou de tétraéthylèneglycol, le triméthylolpropane triacrylate, le méthylène-bis-acrylamide, le méthylène-bis-méthacrylamide, la

10 triallylamine, le triallylcyanurate, le diallylmaléate, la tétraallyléthylènediamine, le tétraallyloxy-éthane, le triméthylolpropane-diallyléther, le (méth)acrylate d'allyle, les éthers allyliques d'alcools de la série des sucres, ou d'autres allyl- ou vinyl- éthers d'alcools polyfonctionnels, ainsi que les esters allyliques des dérivés de l'acide phosphorique et/ou vinylphosphonique, ou les mélanges de ces composés.

15

On utilisera plus particulièrement le méthylène-bis-acrylamide, le méthacrylate d'allyle ou le triméthylol propane triacrylate (TMPTA). Le taux de réticulation variera en général de 0,01 à 10% en mole et plus particulièrement de 0,2 à 2% en mole par rapport au polymère.

20

Les monomères à insaturation éthylénique à groupement sulfonique sont choisis notamment parmi l'acide vinylsulfonique, l'acide styrènesulfonique, les acides (méth)acrylamido(C₁-C₂₂)alkylsulfoniques, les acides N-(C₁-C₂₂)alkyl(méth)acrylamido(C₁-C₂₂)alkylsulfoniques comme l'acide undécyl-acrylamido-méthane-sulfonique ainsi que

25 leurs formes partiellement ou totalement neutralisées.

25

Plus préférentiellement, on utilisera les acides (méth)acrylamido(C₁-C₂₂) alkylsulfoniques tels que par exemple l'acide acrylamido-méthane-sulfonique, l'acide acrylamido-éthane-sulfonique, l'acide acrylamido-propane-sulfonique, l'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane-sulfonique, l'acide méthacrylamido-2-méthylpropane-sulfonique, l'acide 2-acrylamido-n-butane-sulfonique, l'acide 2-acrylamido-2,4,4-triméthylpentane-sulfonique, l'acide 2-méthacrylamido-dodécyl-sulfonique, l'acide 2-acrylamido-2,6-diméthyl-3-heptane-sulfonique ainsi que leurs formes partiellement ou totalement neutralisées.

30

Plus particulièrement, on utilisera l'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane-sulfonique (AMPS) ainsi que ses formes partiellement ou totalement neutralisées.

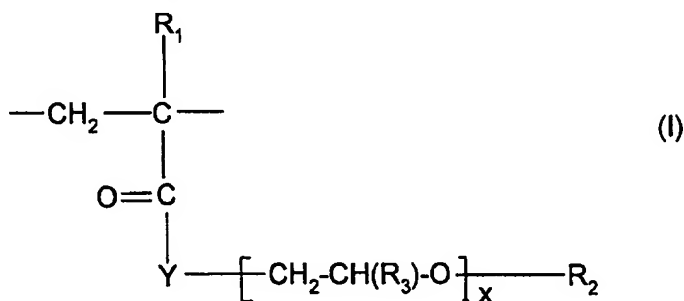
- 5 Les polymères amphiphiles conformes à l'invention peuvent notamment être choisis parmi les polymères amphiphiles statistiques d'AMPS modifiés par réaction avec une n-monoalkylamine ou une di-n-alkylamine en C₆-C₂₂, et tels que ceux décrits dans la demande de brevet WO00/31154 (faisant partie intégrante du contenu de la description). Ces polymères peuvent également contenir d'autres monomères hydrophiles
- 10 éthyléniquement insaturés choisis par exemple parmi les acides (méth)acryliques, leurs dérivés alkyl substitués en β ou leurs esters obtenus avec des monoalcools ou des mono- ou poly- alkylèneglycols, les (méth)acrylamides, la vinylpyrrolidone, l'anhydride maléique, l'acide itaconique ou l'acide maléique ou les mélanges de ces composés.
- 15 Les polymères préférés de l'invention sont choisis parmi les copolymères amphiphiles d'AMPS et d'au moins un monomère hydrophobe à insaturation éthylénique comportant au moins une partie hydrophobe ayant de 6 à 50 atomes de carbone et plus préférentiellement de 6 à 22 atomes de carbone et encore plus préférentiellement de 6 à 18 atomes de carbone et plus particulièrement 12 à 18 atomes de carbone.
- 20 Ces mêmes copolymères peuvent contenir en outre un ou plusieurs monomères éthyléniquement insaturés ne comportant pas de chaîne grasse tels que les acides (méth)acryliques, leurs dérivés alkyl substitués en β ou leurs esters obtenus avec des monoalcools ou des mono- ou poly- alkylèneglycols, les (méth)acrylamides, la vinylpyrrolidone, l'anhydride maléique, l'acide itaconique ou l'acide maléique ou les
- 25 mélanges de ces composés.

Ces copolymères sont décrits notamment dans la demande de brevet EP-A-750899, le brevet US 5089578 et dans les publications de Yotaro Morishima suivantes :

- 30 - « Self-assembling amphiphilic polyelectrolytes and their nanostructures - Chinese Journal of Polymer Science Vol. 18, N°40, (2000), 323-336. »
- « Miscelle formation of random copolymers of sodium 2-(acrylamido)-2-methylpropanesulfonate and a non-ionic surfactant macromonomer in water as studied by fluorescence and dynamic light scattering - Macromolecules 2000, Vol. 33,
- 35 N° 10 - 3694-3704 » ;

- « Solution properties of miscelle networks formed by non-ionic moieties covalently bound to an polyelectrolyte : salt effects on rheological behavior - Langmuir, 2000, Vol.16, N°12, 5324-5332 » ;
- « Stimuli responsive amphiphilic copolymers of sodium 2-(acrylamido)-2-methylpropanesulfonate and associative macromonomers - Polym. Preprint, Div. Polym. Chem. 1999, 40(2), 220-221 ».

Les monomères hydrophobes à insaturation éthylénique de ces copolymères particuliers sont choisis de préférence parmi les acrylates ou les acrylamides de formule (I) suivante :



10

dans laquelle R_1 et R_3 , identiques ou différents, désignent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle linéaire ou ramifié en C_1 - C_6 (de préférence méthyle) ; Y désigne O ou NH ; R_2 désigne un radical hydrocarboné hydrophobe comportant au moins de 6 à 50 atomes de carbone et plus préférentiellement de 6 à 22 atomes de carbone et encore plus préférentiellement de 6 à 18 atomes de carbone et plus particulièrement de 12 à 18 atomes de carbone ; x désigne un nombre de moles d'oxyde d'alkylène et varie de 0 à 100.

Le radical R_2 est choisi de préférence parmi les radicaux alkyles en C_6 - C_{18} linéaires (par exemple n-hexyle, n-octyle, n-décyle, n-hexadécyle, n-dodécyle), ramifiés ou cycliques (par exemple cyclododécane (C_{12}) ou adamantane (C_{10})) ; les radicaux alkylperfluorés en C_6 - C_{18} (par exemple le groupement de formule $-(CH_2)_2-(CF_2)_9-CF_3$) ; le radical cholestéryle (C_{27}) ou un reste d'ester de cholestérol comme le groupe oxyhexanoate de cholestéryle ; les groupes polycycliques aromatiques comme le naphthalène ou le pyrène.

Parmi ces radicaux, on préfère plus particulièrement les radicaux alkyles linéaires et plus particulièrement le radical n-dodécyle.

25

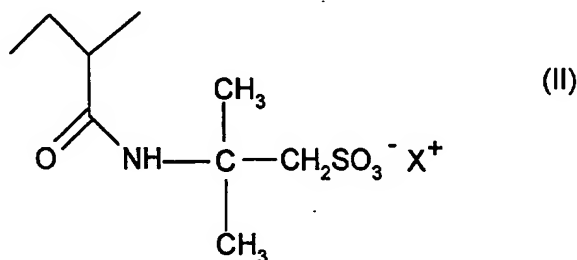
Selon une forme particulièrement préférée de l'invention, le monomère de formule (I) comporte au moins un motif oxyde d'alkylène ($x \geq 1$) et de préférence une chaîne polyoxyalkylénée. La chaîne polyoxyalkylénée, de façon préférentielle, est constituée de motifs oxyde d'éthylène et/ou de motifs oxyde de propylène et encore plus particulièrement constituée de motifs oxyde d'éthylène. Le nombre de motifs oxyalkylénés varie en général de 3 à 100 et plus préférentiellement de 3 à 50 et encore plus préférentiellement de 7 à 25.

Parmi ces polymères, on peut citer :

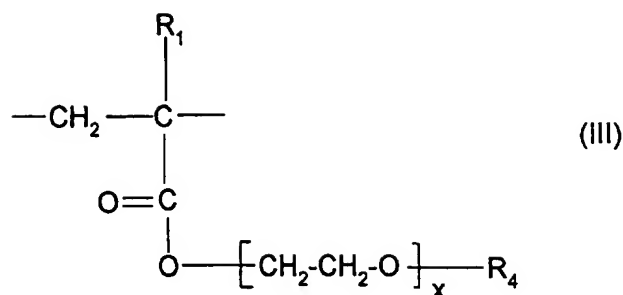
- 10 - les copolymères réticulés ou non réticulés, neutralisés ou non, comportant de 15 à 60% en poids de motifs AMPS et de 40 à 85% en poids de motifs (C_8-C_{16}) alkyl(méth)acrylamide ou de motifs (C_8-C_{16}) alkyl(méth)acrylate par rapport au polymère, tels que ceux décrits dans la demande EP-A750 899 ;
- les terpolymères comportant de 10 à 90% en mole de motifs acrylamide, de 0,1 à 10% en mole de motifs AMPS et de 5 à 80% en mole de motifs $n-(C_8-C_{18})$ alkylacrylamide, tels que ceux décrits dans le brevet US- 5089578.

On peut également citer les copolymères non-réticulés et réticulés d'AMPS partiellement ou totalement neutralisé et de méthacrylate de dodécyle ainsi que les copolymères non-réticulés et réticulés d'AMPS partiellement ou totalement neutralisé et de n -dodécylméthacrylamide, tels que ceux décrits dans les articles de Morishima cités ci-dessus.

On citera plus particulièrement les copolymères constitués de motifs acide 2-acrylamido-2-méthylpropane-sulfonique (AMPS) de formule (II) suivante :



- 25 dans laquelle X^+ est un proton, un cation de métal alcalin, un cation alcalino-terreux ou l'ion ammonium,
- et de motifs de formule (III) suivante :



- dans laquelle x désigne un nombre entier variant de 3 à 100, de préférence de 5 à 80 et plus préférentiellement de 7 à 25 ; R₁ a la même signification que celle indiquée ci-dessus dans la formule (I) et R₄ désigne un alkyle linéaire ou ramifié en C₆-C₂₂ et plus
- 5 préférentiellement en C₁₀-C₂₂.

Les polymères particulièrement préférés sont ceux pour lesquels x = 25 , R₁ désigne méthyle et R₄ représente n-dodécyle ; ils sont décrits dans les articles de Morishima mentionnés ci-dessus.

- 10 Les polymères pour lesquels X⁺ désigne sodium ou ammonium sont plus particulièrement préférés.

- Les polymères amphiphiles préférés conformes à l'invention peuvent être obtenus selon les procédés classiques de polymérisation radicalaire en présence d'un ou plusieurs
- 15 initiateurs tels que par exemple, l'azobisisobutyronitrile (AIBN), l'azobisdiméthylvaléronitrile, le ABAH (2,2-azobis-[2-amidinopropane] hydrochloride), les peroxydes organiques tels que le peroxyde de dilauryle, le peroxyde de benzoyle, l'hydroperoxyde de tert-butyle, etc..., des composés peroxydés minéraux tels que le persulfate de potassium ou d'ammonium, ou H₂O₂ éventuellement en présence de
- 20 réducteurs.

Ils sont notamment obtenus par polymérisation radicalaire en milieu tert-butanol dans lequel ils précipitent.

- En utilisant la polymérisation par précipitation dans le tert-butanol, il est possible d'obtenir
- 25 une distribution de la taille des particules du polymère particulièrement favorable pour ses utilisations.

La distribution de la taille des particules du polymère peut être déterminée par exemple par diffraction laser ou analyse d'image.

Une distribution intéressante pour ce type de polymère et déterminée par analyse d'image est la suivante: 60,2% inférieur à 423 microns, 52,0% inférieur à 212 microns,
5 26,6% inférieur à 106 microns, 2,6% inférieur à 45 microns et 26,6% supérieur à 850 microns.

La réaction peut être conduite à une température comprise entre 0 et 150°C, de préférence entre 10 et 100°C, soit à pression atmosphérique, soit sous pression réduite. Elle peut aussi être réalisée sous atmosphère inerte, et de préférence sous azote.

10 Selon ce procédé, on a notamment polymérisé l'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane-sulfonique (AMPS) ou l'un de ses sels de sodium ou d'ammonium, avec un ester de l'acide (méth)acrylique et,

-d'un alcool en C₁₀-C₁₈ oxyéthyléné par 8 moles d'oxyde d'éthylène (GENAPOL® C-080 de la société HOECHST/CLARIANT),

15 -d'un alcool oxo en C₁₁ oxyéthyléné par 8 moles d'oxyde d'éthylène (GENAPOL® UD-080 de la société HOECHST/CLARIANT),

-d'un alcool oxo en C₁₁ oxyéthyléné par 7 moles d'oxyde d'éthylène (GENAPOL® UD-070 de la société HOECHST/CLARIANT),

20 -d'un alcool en C₁₂-C₁₄ oxyéthyléné par 7 moles d'oxyde d'éthylène (GENAPOL® LA-070 de la société HOECHST/CLARIANT),

-d'un alcool en C₁₂-C₁₄ oxyéthyléné par 9 moles d'oxyde d'éthylène (GENAPOL® LA-090 de la société HOECHST/CLARIANT),

-d'un alcool en C₁₂-C₁₄ oxyéthyléné par 11 moles d'oxyde d'éthylène (GENAPOL® LA-110 de la société HOECHST/CLARIANT),

25 -d'un alcool en C₁₆-C₁₈ oxyéthyléné par 8 moles d'oxyde d'éthylène (GENAPOL® T-080 de la société HOECHST/CLARIANT),

-d'un alcool en C₁₆-C₁₈ oxyéthyléné par 15 moles d'oxyde d'éthylène (GENAPOL® T-150 de la société HOECHST/CLARIANT),

- d'un alcool en C₁₆-C₁₈ oxyéthyléné par 11 moles d'oxyde d'éthylène (GENAPOL® T-110 de la société HOECHST/CLARIANT),
- d'un alcool en C₁₆-C₁₈ oxyéthyléné par 20 moles d'oxyde d'éthylène (GENAPOL® T-200 de la société HOECHST/CLARIANT),
- 5 -d'un alcool en C₁₆-C₁₈ oxyéthyléné par 25 moles d'oxyde d'éthylène (GENAPOL® T-250 de la société HOECHST/CLARIANT),
- d'un alcool en C₁₈-C₂₂ oxyéthyléné par 25 moles d'oxyde d'éthylène et/ou d'un alcool iso C₁₆-C₁₈ oxyéthyléné par 25 moles d'oxyde d'éthylène.
- 10 La concentration molaire en % des motifs de formule (II) et des motifs de formule (III) dans les polymères selon l'invention variera en fonction de l'application cosmétique souhaitée et des propriétés rhéologiques de la formulation recherchées. Elle peut varier entre 0,1 et 99,9% en moles.
- De préférence pour les polymères les plus hydrophobes, la proportion molaire en motifs de formule (I) ou (III) varie de 50,1 à 99,9%, plus particulièrement de 70 à 95% et encore plus particulièrement de 80 à 90%.
- De préférence pour les polymères peu hydrophobes, la proportion molaire en motifs de formule (I) ou (III) varie de 0,1 à 50%, plus particulièrement de 5 à 25% et encore plus particulièrement de 10 à 20%.
- 20 La distribution des monomères dans les polymères de l'invention peut être, par exemple, alternée, bloc (y compris multibloc) ou quelconque.
- Selon l'invention, on préfère que les polymères aient des chaînes pendantes sensibles à la chaleur et dont la solution aqueuse présente une viscosité qui, au delà d'une certaine température seuil, augmente, ou demeure pratiquement constante quand la température
- 25 augmente.
- Plus particulièrement encore, on préfère les polymères dont la solution aqueuse présente une viscosité qui est faible en dessous d'une première température seuil et qui, au dessus de cette première température seuil croît vers un maximum quand la température augmente, et qui, au dessus d'une seconde température seuil décroît à nouveau quand
- 30 la température augmente. Dans cet optique, on préfère que la viscosité des solutions de polymère en dessous de la première température seuil soit de 5 à 50%, en particulier de 10 à 30% de la viscosité maximum à la seconde température seuil.

Ces polymères, de préférence, conduisent dans l'eau à un phénomène de démixion par chauffage se traduisant par des courbes présentant, en fonction de la température et de la concentration, un minimum appelé LCST (Lower Critical Solution Temperature).

- 5 Les viscosités (mesurées à 25°C au viscosimètre Brookfield aiguille 7) des solutions aqueuses à 1% vont de préférence de 20 000 mPas à 100 000 mPas et plus particulièrement de 60 000 mPas à 70 000 mPas.

- 10 Les polymères amphiphiles conformes à l'invention sont présents dans les compositions dans des concentrations allant de 0,01 à 30% en poids, plus préférentiellement de 0,1 à 10%, encore plus préférentiellement de 0,1 à 5% en poids et plus particulièrement encore de 0,5 à 2% en poids.

15 Agent oxydant

L'agent oxydant de la composition selon l'invention est choisi de préférence dans le groupe formé par l'eau oxygénée, le peroxyde d'urée, les persels tels que les perborates ou les persulfates ou leurs mélanges.

- 20 De préférence, l'agent oxydant est le peroxyde d'hydrogène, et plus préférentiellement encore, l'agent oxydant est de l'eau oxygénée.

- 25 La concentration en peroxyde d'hydrogène peut varier de 0,5 à 40 volumes, de préférence de 2 à 30 volumes et celle en composé susceptible de former du peroxyde d'hydrogène par hydrolyse de 0,1 à 25 % en poids par rapport au poids total de la composition oxydante.

Les compositions oxydantes selon l'invention peuvent être anhydres ou aqueuses.

- 30 Les compositions oxydantes selon l'invention sont de préférence aqueuses et le pH de l'ensemble d'une composition oxydante aqueuse varie de préférence de 1 à 13, et encore plus préférentiellement de 2 à 12.

- 35 La composition oxydante peut également se présenter, en particulier dans le cas de la décoloration, sous forme de deux parties à mélanger au moment de l'emploi, l'une de ces

deux parties contenant des agents alcalins et se présentant sous forme solide ou liquide. Pour le peroxyde d'hydrogène, le pH est de préférence inférieur à 7 avant mélange.

Le pH des compositions aqueuses oxydantes selon l'invention peut être obtenu et/ou
5 ajusté classiquement par ajout soit d'agents basifiants, tels que par exemple l'ammoniaque, la monoéthanolamine, la diéthanolamine, la triéthanolamine, l'isopropanolamine, la propanediamine-1,3, un carbonate ou bicarbonate alcalin ou d'ammonium, un carbonate organique tel que le carbonate de guanidine, ou bien encore
10 un hydroxyde alcalin, tous ces composés pouvant bien entendu être pris seuls ou en mélange, soit d'agents acidifiants tels que par exemple l'acide chlorhydrique, l'acide acétique, l'acide lactique ou l'acide borique.

La composition oxydante peut contenir des additifs connus pour leur utilisation dans les compositions oxydantes pour la teinture des cheveux par oxydation, pour la déformation
15 permanente ou la décoloration des cheveux tels que des agents alcalinisants ou acidifiants, des agents conservateurs, ou des agents séquestrants.

De préférence, lorsque l'agent oxydant est de l'eau oxygénée, la composition oxydante selon l'invention contient au moins un agent stabilisant de l'eau oxygénée. Dans les
20 compositions associant l'eau oxygénée et les polymères amphiphiles de la présente invention, des résultats particulièrement avantageux ont été obtenus en utilisant au moins un agent stabilisant choisi parmi les pyrophosphates des métaux alcalins ou alcalino-terreux, les stannates des métaux alcalins ou alcalino-terreux, la phénacétine ou les sels d'acides et d'oxyquinoléine, comme le sulfate d'oxyquinoléine. De manière plus
25 avantageuse encore, on utilise au moins un stannate en association ou non à au moins un pyrophosphate.

Dans les compositions oxydantes selon l'invention, la concentration en agents stabilisants de l'eau oxygénée peut varier de 0,0001% à 5% en poids et de préférence de 0,01 à 2% en poids par rapport au poids total des compositions oxydantes.

30 Dans les compositions oxydantes selon l'invention à l'eau oxygénée, le rapport des concentrations du peroxyde d'hydrogène aux agents stabilisants peut varier de 0,05 à 1000 et de préférence de 0,1 à 500 et plus préférentiellement encore de 1 à 200. De même, le rapport des concentrations du ou des polymère(s) amphiphile(s) selon l'invention aux agents stabilisants peut varier de 0,05 à 1000 et de préférence de 0,1 à
35 500 et plus préférentiellement encore de 1 à 200.

Dans les compositions oxydantes selon l'invention.

De préférence, selon l'invention, le rapport des concentrations du ou des polymère(s) amphiphile(s) selon l'invention aux agents oxydants est compris entre 0,001 et 10, les quantités desdits polymères et oxydants étant exprimées en matières actives (peroxyde d'hydrogène pour l'eau oxygénée). Plus préférentiellement encore, ce rapport est compris
5 entre 0,01 et 5 et plus particulièrement encore entre 0,02 et 1.

Lorsque les compositions selon l'invention se présentent généralement sous la forme d'un gel transparent, leur viscosité varie de préférence de 50 mPa.s à 10 Pa.s et plus préférentiellement de 75 mPa.s à 0,5 Pa.s.
10

Plus particulièrement, les compositions selon l'invention peuvent contenir en outre au moins un polymère substantif amphotère ou cationique.

Polymères cationiques

15 Au sens de la présente invention, l'expression "polymère cationique" désigne tout polymère contenant des groupements cationiques et/ou des groupements ionisables en groupements cationiques.

20 Les polymères cationiques utilisables conformément à la présente invention peuvent être choisis parmi tous ceux déjà connus en soi comme améliorant les propriétés cosmétiques des cheveux, à savoir notamment ceux décrits dans la demande de brevet EP-A-337 354 et dans les brevets français FR-2 270 846, 2 383 660, 2 598 611, 2 470 596 et 2 519 863.

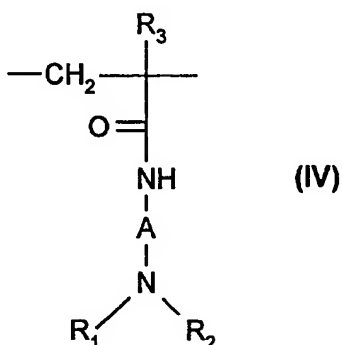
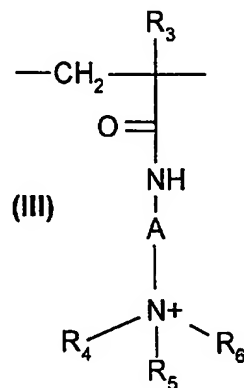
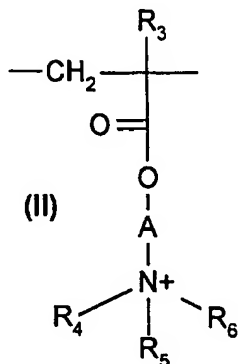
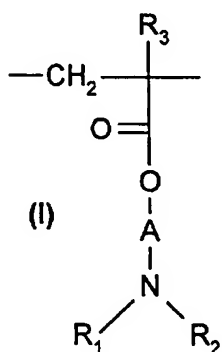
25 Les polymères cationiques préférés sont choisis parmi ceux qui contiennent des motifs comportant des groupements amine primaire, secondaire, tertiaire et/ou quaternaire pouvant, soit faire partie de la chaîne principale polymère, soit être portés par un substituant latéral directement relié à celle-ci.

30 Les polymères cationiques utilisés ont généralement une masse moléculaire moyenne en nombre comprise entre 500 et $5 \cdot 10^6$ environ, et de préférence comprise entre 10^3 et $3 \cdot 10^6$ environ.

35 Parmi les polymères cationiques, on peut citer plus particulièrement les polymères du type polyamine, polyaminoamide et polyammonium quaternaire.

Ce sont des produits connus. Ils sont notamment décrits dans les brevets français n° 2 505 348 ou 2 542 997. Parmi lesdits polymères, on peut citer :

- (1) Les homopolymères ou copolymères dérivés d'esters ou d'amides acryliques ou méthacryliques et comportant au moins un des motifs de formules (I), (II), (III) ou (IV) suivantes:



- 10 dans lesquelles:

R_3 , identiques ou différents, désignent un atome d'hydrogène ou un radical CH_3 ;

A, identiques ou différents, représentent un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence 2 ou 3 atomes de carbone ou un groupe hydroxyalkyle de 1 à 4 atomes de carbone ;

- 15 R_4 , R_5 , R_6 , identiques ou différents, représentent un groupe alkyle ayant de 1 à 18 atomes de carbone ou un radical benzyle et de préférence un groupe alkyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone;

R_1 et R_2 , identiques ou différents, représentent hydrogène ou un groupe alkyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone et de préférence méthyle ou éthyle;

X désigne un anion dérivé d'un acide minéral ou organique tel qu'un anion méthosulfate ou un halogénure tel que chlorure ou bromure.

5 Les polymères de la famille (1) peuvent contenir en outre un ou plusieurs motifs dérivant de comonomères pouvant être choisis dans la famille des acrylamides, méthacrylamides, diacétone acrylamides, acrylamides et méthacrylamides substitués sur l'azote par des alkyles inférieurs (C_1 - C_4), des acides acryliques ou méthacryliques ou leurs esters, des vinyllactames tels que la vinylpyrrolidone ou le vinylcaprolactame, des esters vinyliques.

Ainsi, parmi ces polymères de la famille (1), on peut citer :

10 - les copolymères d'acrylamide et de diméthylaminoéthyl méthacrylate quaternisé au sulfate de diméthyle ou avec un hlogénure de diméthyle, tel que celui vendu sous la dénomination HERCOFLOC par la société HERCULES,

- les copolymères d'acrylamide et de chlorure de méthacryloyloxyéthyltriméthyl-
ammonium décrits par exemple dans la demande de brevet EP-A-080976 et vendus sous
15 la dénomination BINA QUAT P 100 par la société CIBA GEIGY,

- le copolymère d'acrylamide et de méthosulfate de méthacryloyloxyéthyltriméthyl-
ammonium vendu sous la dénomination RETEN par la société HERCULES,

- les copolymères vinylpyrrolidone / acrylate ou méthacrylate de dialkylaminoalkyle
quaternisés ou non, tels que les produits vendus sous la dénomination "GAFQUAT" par
20 la société ISP comme par exemple "GAFQUAT 734" ou "GAFQUAT 755" ou bien les
produits dénommés "COPOLYMER 845, 958 et 937". Ces polymères sont décrits en
détail dans les brevets français 2.077.143 et 2.393.573,

- les terpolymères méthacrylate de diméthyl amino éthyle/ vinylcaprolactame/
vinylpyrrolidone tel que le produit vendu sous la dénomination GAFFIX VC 713 par la
25 société ISP,

- les copolymère vinylpyrrolidone / méthacrylamidopropyl diméthylamine commercialisés
notamment sous la dénomination STYLEZE CC 10 par ISP,

- et les copolymères vinylpyrrolidone / méthacrylamide de diméthylaminopropyle
quaternisés tel que le produit vendu sous la dénomination "GAFQUAT HS 100" par la
30 société ISP .

(2) Les dérivés d'éthers de cellulose comportant des groupements ammonium
quaternaire décrits dans le brevet français 1 492 597, et en particulier les polymères
commercialisés sous les dénominations "JR" (JR 400, JR 125, JR 30M) ou "LR" (LR 400,
35 LR 30M) par la Société Union Carbide Corporation. Ces polymères sont également

définis dans le dictionnaire CTFA comme des ammonium quaternaires d'hydroxyéthylcellulose ayant réagi avec un époxyde substitué par un groupement triméthylammonium .

- 5 (3) Les dérivés de cellulose cationiques tels que les copolymères de cellulose ou les dérivés de cellulose greffés avec un monomère hydrosoluble d'ammonium quaternaire, et décrits notamment dans le brevet US 4 131 576, tels que les hydroxyalkyl celluloses, comme les hydroxyméthyl-, hydroxyéthyl- ou hydroxypropyl celluloses greffées notamment avec un sel de méthacryloyléthyl triméthylammonium, de
10 méthacrylmidopropyl triméthylammonium, de diméthyl-diallylammonium.

Les produits commercialisés répondant à cette définition sont plus particulièrement les produits vendus sous la dénomination "Celquat L 200" et "Celquat H 100" par la Société National Starch.

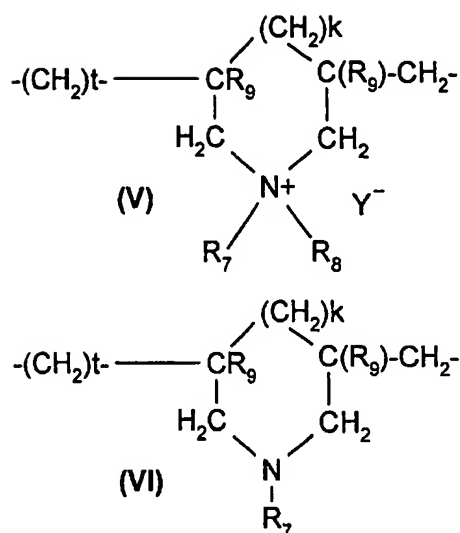
- 15 (4) Les polysaccharides cationiques décrits plus particulièrement dans les brevets US 3 589 578 et 4 031 307 tel que les gommes de guar contenant des groupements cationiques trialkylammonium. On utilise par exemple des gommes de guar modifiées par un sel (par ex. chlorure) de 2,3-époxypropyl triméthylammonium.
De tels produits sont commercialisés notamment sous les dénominations commerciales
20 de JAGUAR C13 S, JAGUAR C 15, JAGUAR C 17 ou JAGUAR C162 par la société MEYHALL.

- (5) Les polymères constitués de motifs pipérazinyle et de radicaux divalents alkylène ou hydroxyalkylène à chaînes droites ou ramifiées, éventuellement interrompues par des
25 atomes d'oxygène, de soufre, d'azote ou par des cycles aromatiques ou hétérocycliques, ainsi que les produits d'oxydation et/ou de quaternisation de ces polymères. De tels polymères sont notamment décrits dans les brevets français 2.162.025 et 2.280.361.

- (6) Les polyaminoamides solubles dans l'eau préparés en particulier par
30 polycondensation d'un composé acide avec une polyamine ; ces polyaminoamides peuvent être réticulés par une épihalohydrine, un diépoxyde, un dianhydride, un dianhydride non saturé, un dérivé bis-insaturé, une bis-halohydrine, un bis-azétidinium, une bis-haloacyldiamine, un bis-halogénure d'alkyle ou encore par un oligomère résultant de la réaction d'un composé bifonctionnel réactif vis-à-vis d'une bis-halohydrine, d'un bis-
35 azétidinium, d'une bis-haloacyldiamine, d'un bis-halogénure d'alkyle, d'une épihalohydrine, d'un diépoxyde ou d'un dérivé bis-insaturé ; l'agent réticulant étant utilisé dans des proportions allant de 0,025 à 0,35 mole par groupement amine du

polyaminoamide ; ces polyaminoamides peuvent être alcoylés ou s'ils comportent une ou plusieurs fonctions amines tertiaires, quaternisées. De tels polymères sont notamment décrits dans les brevets français 2.252.840 et 2.368.508 .

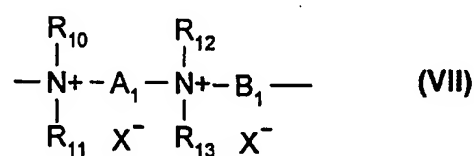
- 5 (7) Les dérivés de polyaminoamides résultant de la condensation de polyalcoylènes polyamines avec des acides polycarboxyliques suivie d'une alcoylation par des agents bifonctionnels. On peut citer par exemple les polymères acide adipique-diacoylaminohydroxyalcoyldialoylène triamine dans lesquels le radical alcoyle comporte de 1 à 4 atomes de carbone et désigne de préférence méthyle, éthyle, propyle. De tels polymères sont notamment décrits dans le brevet français 1.583.363.
- 10 Parmi ces dérivés, on peut citer plus particulièrement les polymères acide adipique/diméthylaminohydroxypropyl/diéthylène triamine vendus sous la dénomination "Cartaretine F, F4 ou F8" par la société Sandoz.
- 15 (8) Les polymères obtenus par réaction d'une polyalkylène polyamine comportant deux groupements amine primaire et au moins un groupement amine secondaire avec un acide dicarboxylique choisi parmi l'acide diglycolique et les acides dicarboxyliques aliphatiques saturés ayant de 3 à 8 atomes de carbone. Le rapport molaire entre le polyalkylène polyamine et l'acide dicarboxylique étant compris entre 0,8 : 1 et 1,4 : 1; le
- 20 polyaminoamide en résultant étant amené à réagir avec l'épichlorhydrine dans un rapport molaire d'épichlorhydrine par rapport au groupement amine secondaire du polyaminoamide compris entre 0,5 : 1 et 1,8 : 1. De tels polymères sont notamment décrits dans les brevets américains 3.227.615 et 2.961.347.
- Des polymères de ce type sont en particulier commercialisés sous la dénomination
- 25 "Hercosett 57" par la société Hercules Inc. ou bien sous la dénomination de "PD 170" ou "Delsette 101" par la société Hercules dans le cas du copolymère d'acide adipique/époxypropyl/diéthylène-triamine.
- (9) Les cyclopolymères d'alkyl diallyl amine ou de dialkyl diallyl ammonium tels que
- 30 les homopolymères ou copolymères comportant comme constituant principal de la chaîne des motifs répondant aux formules (V) ou (VI) :



- formules dans lesquelles k et t sont égaux à 0 ou 1, la somme k + t étant égale à 1 ; R₉ désigne un atome d'hydrogène ou un radical méthyle ; R₇ et R₈, indépendamment l'un de l'autre, désignent un groupement alkyle ayant de 1 à 22 atomes de carbone, un groupement hydroxyalkyle dans lequel le groupement alkyle a de préférence 1 à 5 atomes de carbone, un groupement amidoalkyle inférieur (C₁-C₄), ou R₇ et R₈ peuvent désigner conjointement avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, des groupement
- hétérocycliques, tels que pipéridinyle ou morpholinyle ; R₇ et R₈ indépendamment l'un de l'autre désignent de préférence un groupement alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone ; Y⁻ est un anion tel que bromure, chlorure, acétate, borate, citrate, tartrate, bisulfate, bisulfite, sulfate, phosphate. Ces polymères sont notamment décrits dans le
- Parmi les polymères définis ci-dessus, on peut citer plus particulièrement l'homopolymère de chlorure de diméthylallyldiallylammonium vendu sous la dénomination "Merquat 100" par la société Calgon (et ses homologues de faible masse moléculaire moyenne en poids) et les copolymères de chlorure de diallyldiméthylammonium et d'acrylamide commercialisés sous la dénomination "MERQUAT 550".

20

(10) Le polymère de diammonium quaternaire contenant des motifs récurrents répondant à la formule :

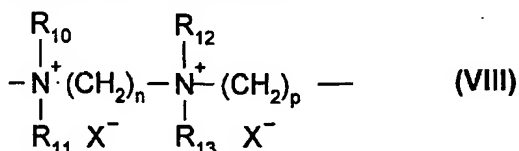


formule (VII) dans laquelle :

- R₁₀, R₁₁, R₁₂ et R₁₃, identiques ou différents, représentent des radicaux aliphatiques, alicycliques, ou arylaliphatiques contenant de 1 à 20 atomes de carbone ou des radicaux hydroxyalkylaliphatiques inférieurs, ou bien R₁₀, R₁₁, R₁₂ et R₁₃, ensemble ou
- 5 séparément, constituent avec les atomes d'azote auxquels ils sont rattachés des hétérocycles contenant éventuellement un second hétéroatome autre que l'azote ou bien R₁₀, R₁₁, R₁₂ et R₁₃ représentent un radical alkyle en C₁-C₆ linéaire ou ramifié substitué par un groupement nitrile, ester, acyle, amide ou -CO-O- R₁₄-D ou -CO-NH-R₁₄-D où R₁₄ est un alkylène et D un groupement ammonium quaternaire ;
- 10 A1 et B1 représentent des groupements polyméthyléniques contenant de 2 à 20 atomes de carbone pouvant être linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés, et pouvant contenir, liés à ou intercalés dans la chaîne principale, un ou plusieurs cycles aromatiques, ou un ou plusieurs atomes d'oxygène, de soufre ou des groupements sulfoxyde, sulfone, disulfure, amino, alkylamino, hydroxyle, ammonium quaternaire, uréido, amide ou ester,
- 15 et
- X⁻ désigne un anion dérivé d'un acide minéral ou organique;
- A1, R₁₀ et R₁₂ peuvent former avec les deux atomes d'azote auxquels ils sont rattachés un cycle pipérazinique ; en outre si A1 désigne un radical alkylène ou hydroxyalkylène linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, B1 peut également désigner un groupement -
- 20 (CH₂)_n-CO-D-OC-(CH₂)_n- dans lequel D désigne :
- a) un reste de glycol de formule : -O-Z-O-, où Z désigne un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié ou un groupement répondant à l'une des formules suivantes :
- (CH₂-CH₂-O)_x-CH₂-CH₂-
- [CH₂-CH(CH₃)-O]_y-CH₂-CH(CH₃)-
- 25 où x et y désignent un nombre entier de 1 à 4, représentant un degré de polymérisation défini et unique ou un nombre quelconque de 1 à 4 représentant un degré de polymérisation moyen ;
- b) un reste de diamine bis-secondaire tel qu'un dérivé de pipérazine ;
- c) un reste de diamine bis-primaire de formule : -NH-Y-NH-, où Y désigne un
- 30 radical hydrocarboné linéaire ou ramifié, ou bien le radical bivalent
- CH₂-CH₂-S-S-CH₂-CH₂- ;
- d) un groupement uréylène de formule : -NH-CO-NH- .
- De préférence, X⁻ est un anion tel que le chlorure ou le bromure.
- Ces polymères ont une masse moléculaire moyenne en nombre généralement comprise
- 35 entre 1000 et 100000.

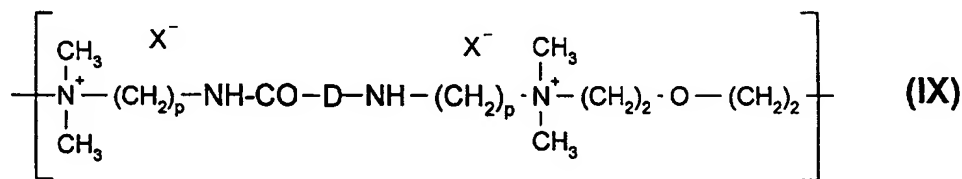
Des polymères de ce type sont notamment décrits dans les brevets français 2.320.330, 2.270.846, 2.316.271, 2.336.434 et 2.413.907 et les brevets US 2.273.780, 2.375.853, 2.388.614, 2.454.547, 3.206.462, 2.261.002, 2.271.378, 3.874.870, 4.001.432, 3.929.990, 3.966.904, 4.005.193, 4.025.617, 4.025.627, 4.025.653, 4.026.945 et
 5 4.027.020.

On peut utiliser plus particulièrement les polymères qui sont constitués de motifs récurrents répondant à la formule (VIII) suivante:



10 dans laquelle R_{10} , R_{11} , R_{12} et R_{13} , identiques ou différents, désignent un radical alkyle ou hydroxyalkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone environ, n et p sont des nombres entiers variant de 2 à 20 environ et, X^- est un anion dérivé d'un acide minéral ou organique.

15 (11) Les polyammoniums quaternaires constitués de motifs récurrents de formule (IX) :



dans laquelle p désigne un nombre entier variant de 1 à 6 environ, D peut être nul ou peut représenter un groupement $-(\text{CH}_2)_r - \text{CO}-$ dans lequel r désigne un nombre égal à 4
 20 ou à 7, X^- est un anion ;

De tels polymères peuvent être préparés selon les procédés décrits dans les brevets U.S.A. n° 4 157 388, 4 702 906, 4 719 282. Ils sont notamment décrits dans la demande de brevet EP-A-122 324.

Parmi eux, on peut par exemple citer, les produits "Mirapol A 15", "Mirapol AD1", "Mirapol
 25 AZ1" et "Mirapol 175" vendus par la société Miranol.

(12) Les polymères quaternaires de vinylpyrrolidone et de vinylimidazole tels que par exemple les produits commercialisés sous les dénominations Luviquat FC 905, FC 550 et FC 370 par la société B.A.S.F.

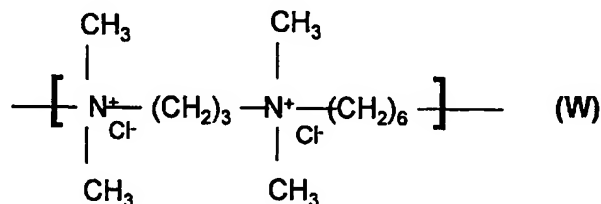
(13) Les polyamines comme le Polyquart H vendu par HENKEL, référencé sous le nom de " POLYETHYLENEGLYCOL (15) TALLOW POLYAMINE " dans le dictionnaire CTFA.

- 5 (14) Les polymères réticulés de sels de méthacryloyloxyalkyl(C₁-C₄) trialkyl(C₁-C₄)ammonium tels que les polymères obtenus par homopolymérisation du diméthylaminoéthylméthacrylate quaternisé par le chlorure de méthyle, ou par
 10 copolymérisation de l'acrylamide avec le diméthylaminoéthylméthacrylate quaternisé par le chlorure de méthyle, l'homo ou la copolymérisation étant suivie d'une réticulation par un composé à insaturation oléfinique, en particulier le méthylène bis acrylamide. On peut
 15 plus particulièrement utiliser un copolymère réticulé acrylamide/chlorure de méthacryloyloxyéthyl triméthylammonium (20/80 en poids) sous forme de dispersion contenant 50 % en poids dudit copolymère dans de l'huile minérale. Cette dispersion est commercialisée sous le nom de " SALCARE[®] SC 92 " par la Société ALLIED
 20 COLLOIDS. On peut également utiliser un homopolymère réticulé du chlorure de méthacryloyloxyéthyl triméthylammonium contenant environ 50 % en poids de l'homopolymère dans de l'huile minérale ou dans un ester liquide. Ces dispersions sont commercialisées sous les noms de " SALCARE[®] SC 95 " et " SALCARE[®] SC 96 " par la Société ALLIED COLLOIDS.

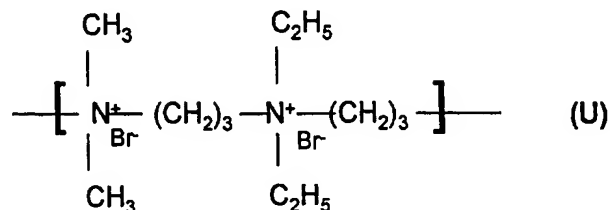
20 D'autres polymères cationiques utilisables dans le cadre de l'invention sont des polyalkylèneimines, en particulier des polyéthylèneimines, des polymères contenant des motifs vinylpyridine ou vinylpyridinium, des condensats de polyamines et d'épichlorhydrine, des polyuréylènes quaternaires et les dérivés de la chitine.

25 Parmi tous les polymères cationiques susceptibles d'être utilisés dans le cadre de la présente invention, on préfère mettre en oeuvre les polymères des familles (1), (9), (10) (11) et (14) et encore plus préférentiellement les polymères aux motifs récurrents de formules (W) et (U) suivantes :

30



et notamment ceux dont le poids moléculaire, déterminé par chromatographie par perméation de gel, est compris entre 9500 et 9900;



5 et notamment ceux dont le poids moléculaire, déterminé par chromatographie par perméation de gel, est d'environ 1200.

La concentration en polymère cationique dans la composition selon la présente invention peut varier de 0,01 à 10% en poids par rapport au poids total de la composition, de
10 préférence de 0,05 à 5% et plus préférentiellement encore de 0,1 à 3%.

Polymères amphotères

Les polymères amphotères utilisables conformément à la présente invention peuvent être
15 choisis parmi les polymères comportant des motifs K et M répartis statistiquement dans la chaîne polymère, où K désigne un motif dérivant d'un monomère comportant au moins un atome d'azote basique et M désigne un motif dérivant d'un monomère acide comportant un ou plusieurs groupements carboxyliques ou sulfoniques, ou bien K et M peuvent désigner des groupements dérivant de monomères zwitterioniques de carboxybétaïnes
20 ou de sulfobétaïnes;

K et M peuvent également désigner une chaîne polymère cationique comportant des groupements amine primaire, secondaire, tertiaire ou quaternaire, dans laquelle au moins l'un des groupements amine porte un groupement carboxylique ou sulfonique relié par l'intermédiaire d'un radical hydrocarboné, ou bien K et M font partie d'une chaîne d'un
25 polymère à motif éthylène α,β -dicarboxylique dont l'un des groupements carboxyliques a été amené à réagir avec une polyamine comportant un ou plusieurs groupements amine primaire ou secondaire.

Les polymères amphotères répondant à la définition donnée ci-dessus plus particulièrement préférés sont choisis parmi les polymères suivants :

30 (1) Les polymères résultant de la copolymérisation d'un monomère dérivé d'un composé vinylique portant un groupement carboxylique tel que plus

particulièrement l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide maléique, l'acide alpha-chloracrylique, et d'un monomère basique dérivé d'un composé vinylique substitué contenant au moins un atome basique tel que plus particulièrement les dialkylaminoalkylméthacrylate et acrylate, les dialkylaminoalkylméthacrylamide et acrylamide. De tels composés sont décrits dans le brevet américain n° 3 836 537. On peut également citer le copolymère acrylate de sodium / chlorure d'acrylamidopropyl triméthyl ammonium vendu sous la dénomination POLYQUART KE 3033 par la Société HENKEL.

Le composé vinylique peut être également un sel de dialkyldiallylammonium tel que le chlorure de diméthyldiallylammonium. Les copolymères d'acide acrylique et de ce dernier monomère sont proposés sous les appellations MERQUAT 280, MERQUAT 295 et MERQUAT PLUS 3330 par la société CALGON.

(2) Les polymères comportant des motifs dérivant :

- a) d'au moins un monomère choisi parmi les acrylamides ou les méthacrylamides substitués sur l'azote par un radical alkyle,
- b) d'au moins un comonomère acide contenant un ou plusieurs groupements carboxyliques réactifs, et
- c) d'au moins un comonomère basique tel que des esters à substituants amine primaire, secondaire, tertiaire et quaternaire des acides acrylique et méthacrylique et le produit de quaternisation du méthacrylate de diméthylaminoéthyle avec le sulfate de diméthyle ou diéthyle.

Les acrylamides ou méthacrylamides N-substitués plus particulièrement préférés selon l'invention sont les groupements dont les radicaux alkyle contiennent de 2 à 12 atomes de carbone et plus particulièrement le N-éthylacrylamide, le N-tertiobutyl-acrylamide, le N-tertioctyl-acrylamide, le N-octylacrylamide, le N-décylacrylamide, le N-dodécylacrylamide ainsi que les méthacrylamides correspondants.

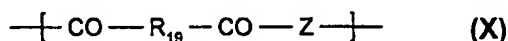
Les comonomères acides sont choisis plus particulièrement parmi les acides acrylique, méthacrylique, crotonique, itaconique, maléique, fumarique ainsi que les monoesters d'alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone des acides ou des anhydrides maléique ou fumarique.

Les comonomères basiques préférés sont des méthacrylates d'aminoéthyle, de butyl aminoéthyle, de N,N'-diméthylaminoéthyle, de N-tertio-butylaminoéthyle.

On utilise particulièrement les copolymères dont la dénomination CTFA (4ème Ed., 1991) est Octylacrylamide/acrylates/butylaminoethylmethacrylate copolymer tels que les

produits vendus sous la dénomination AMPHOMER ou LOVOCRYL 47 par la société NATIONAL STARCH.

(3) Les polyaminoamides réticulés et alcoylés partiellement ou totalement dérivant de polyaminoamides de formule générale :



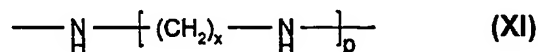
5

dans laquelle R_{19} représente un radical divalent dérivé d'un acide dicarboxylique saturé, d'un acide aliphatique mono ou dicarboxylique à double liaison éthylénique, d'un ester d'un alcool inférieur ayant 1 à 6 atomes de carbone de ces acides ou d'un radical dérivant de l'addition de l'un quelconque desdits acides avec une amine bis primaire ou

10

bis secondaire, et Z désigne un radical d'une polyalkylène-polyamine bis-primaire, mono ou bis-secondaire et de préférence représente :

a) dans les proportions de 60 à 100 moles %, le radical



où $x=2$ et $p=2$ ou 3, ou bien $x=3$ et $p=2$

15

ce radical dérivant de la diéthylène triamine, de la triéthylène tétraamine ou de la dipropylène triamine;

b) dans les proportions de 0 à 40 moles % le radical (XI) ci-dessus, dans lequel $x=2$ et $p=1$ et qui dérive de l'éthylènediamine, ou le radical dérivant de la pipérazine :



20

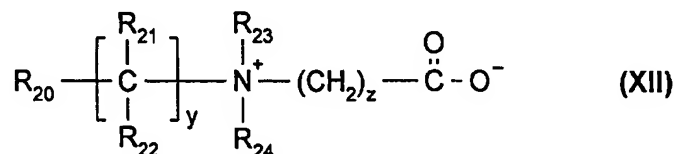
c) dans les proportions de 0 à 20 moles % le radical $\text{---NH---(CH}_2\text{)}_6\text{---NH---}$ dérivant de l'hexaméthylènediamine, ces polyaminoamines étant réticulées par addition d'un agent réticulant bifonctionnel choisi parmi les épihalohydrines, les diépoxydes, les dianhydrides, les dérivés bis insaturés, au moyen de 0,025 à 0,35 mole d'agent réticulant par groupement amine du polyaminoamide et alcoylés par action d'acide acrylique, d'acide chloracétique ou d'une alcane sultone ou de leurs sels.

25

Les acides carboxyliques saturés sont choisis de préférence parmi les acides ayant 6 à 10 atomes de carbone tels que l'acide adipique, triméthyl-2,2,4-adipique et triméthyl-2,4,4-adipique, téréphtalique, les acides à double liaison éthylénique comme par exemple les acides acrylique, méthacrylique, itaconique.

Les alcanes sultones utilisées dans l'alcoylation sont de préférence la propane ou la butane sultone, les sels des agents d'alcoylation sont de préférence les sels de sodium ou de potassium.

(4) Les polymères comportant des motifs zwitterioniques de formule :



5

dans laquelle R_{20} désigne un groupement insaturé polymérisable tel qu'un groupement acrylate, méthacrylate, acrylamide ou méthacrylamide, y et z représentent un nombre entier de 1 à 3, R_{21} et R_{22} représentent un atome d'hydrogène, méthyle, éthyle ou propyle, R_{23} et R_{24} représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle de telle façon que la somme des atomes de carbone dans R_{23} et R_{24} ne dépasse pas 10.

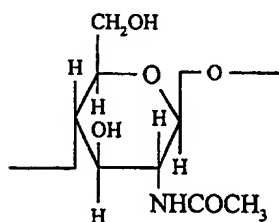
10

Les polymères comprenant de telles unités peuvent également comporter des motifs dérivés de monomères non zwitterioniques tels que l'acrylate ou le méthacrylate de diméthyl ou diéthylaminoéthyle ou des alkyle acrylates ou méthacrylates, des acrylamides ou méthacrylamides ou l'acétate de vinyle.

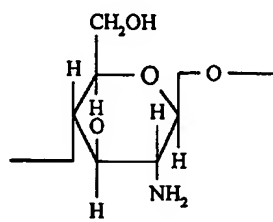
15

A titre d'exemple, on peut citer le copolymère de méthacrylate de méthyle / diméthyl-carboxyméthylammonio-éthylméthacrylate de méthyle tel que le produit vendu sous la dénomination DIAFORMER Z301 par la société SANDOZ.

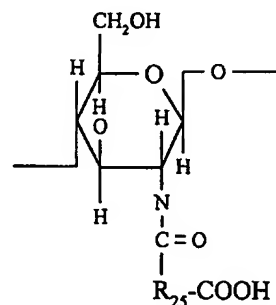
(5) les polymères dérivés du chitosane comportant des motifs monomères répondant aux formules (XIII), (XIV), (XV) suivantes :



(XIII)



(XIV)

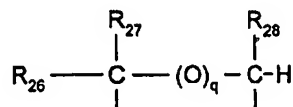


(XV)

20

le motif (XIII) étant présent dans des proportions comprises entre 0 et 30%, le motif (XIV) dans des proportions comprises entre 5 et 50% et le motif F dans des proportions

comprises entre 30 et 90%, étant entendu que dans ce motif (XV), R_{25} représente un radical de formule :

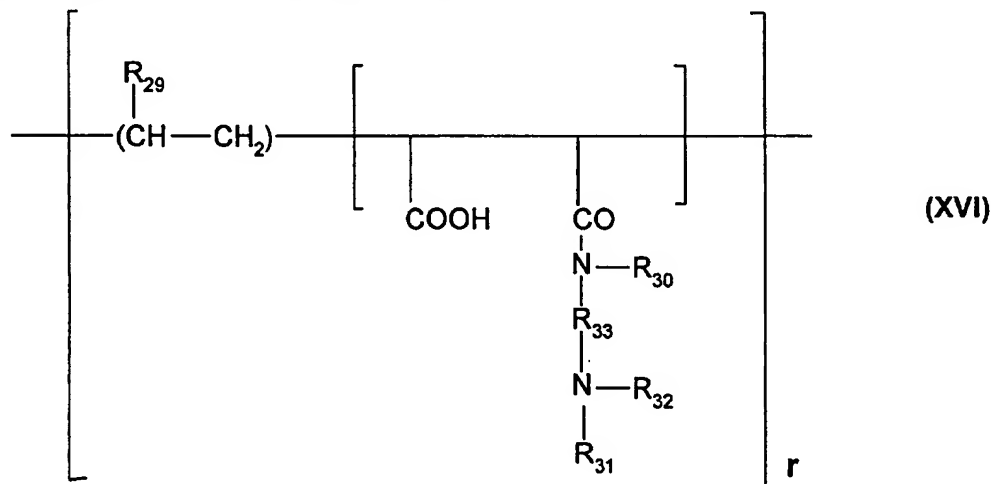


dans laquelle

- 5 si $q=0$, R_{26} , R_{27} et R_{28} , identiques ou différents, représentent chacun un atome d'hydrogène, un reste méthyle, hydroxyle, acétoxy ou amino, un reste monoalcoylamine ou un reste dialcoylamine éventuellement interrompus par un ou plusieurs atomes d'azote et/ou éventuellement substitués par un ou plusieurs groupes amine, hydroxyle, carboxyle, alcoylthio, sulfonique, un reste alcoylthio dont le groupe alcoyle porte un reste amino, l'un au moins des radicaux R_{26} , R_{27} et R_{28} étant dans ce cas un atome d'hydrogène ;
- 10 ou si $q=1$, R_{26} , R_{27} et R_{28} représentent chacun un atome d'hydrogène, ainsi que les sels formés par ces composés avec des bases ou des acides.

- (6) Les polymères dérivés de la N-carboxyalkylation du chitosane comme le
- 15 N-carboxyméthyl chitosane ou le N-carboxybutyl chitosane vendu sous la dénomination "EVALSAN" par la société JAN DEKKER.

(7) Les polymères répondant à la formule générale (XI) tels que ceux décrits par exemple dans le brevet français 1 400 366 :



- 20 dans laquelle R_{29} représente un atome d'hydrogène, un radical CH_3O , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$, phényle, R_{30} désigne l'hydrogène ou un radical alkyle inférieur tel que méthyle, éthyle, R_{31} désigne l'hydrogène ou un radical alkyle inférieur tel que méthyle, éthyle, R_{32}

désigne un radical alkyle inférieur tel que méthyle, éthyle ou un radical répondant à la formule : $-R_{33}-N(R_{31})_2$, R_{33} représentant un groupement $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$, R_{31} ayant les significations mentionnées ci-dessus,

ainsi que les homologues supérieurs de ces radicaux et contenant jusqu'à 6 atomes de carbone,

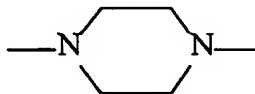
r est tel que le poids moléculaire est compris entre 500 et 6000000 et de préférence entre 1000 et 1000000.

(8) Des polymères amphotères du type $-D-X-D-X-$ choisis parmi:

a) les polymères obtenus par action de l'acide chloracétique ou le chloracétate de sodium sur les composés comportant au moins un motif de formule :



où D désigne un radical

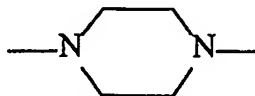


et X désigne le symbole E ou E', E ou E' identiques ou différents désignent un radical bivalent qui est un radical alkylène à chaîne droite ou ramifiée comportant jusqu'à 7 atomes de carbone dans la chaîne principale non substituée ou substituée par des groupements hydroxyle et pouvant comporter en outre des atomes d'oxygène, d'azote, de soufre, 1 à 3 cycles aromatiques et/ou hétérocycliques; les atomes d'oxygène, d'azote et de soufre étant présents sous forme de groupements éther, thioéther, sulfoxyde, sulfone, sulfonium, alkylamine, alkénylamine, des groupements hydroxyle, benzylamine, oxyde d'amine, ammonium quaternaire, amide, imide, alcool, ester et/ou uréthane ;

b) les polymères de formule :



où D désigne un radical



et X désigne le symbole E ou E' et au moins une fois E'; E ayant la signification indiquée ci-dessus et E' est un radical bivalent qui est un radical alkylène à chaîne droite ou ramifiée ayant jusqu'à 7 atomes de carbone dans la chaîne principale, substitué ou non par un ou plusieurs radicaux hydroxyle et comportant un ou plusieurs atomes d'azote,

l'atome d'azote étant substitué par une chaîne alkyle interrompue éventuellement par un atome d'oxygène et comportant obligatoirement une ou plusieurs fonctions carboxyle ou une ou plusieurs fonctions hydroxyle et bétainisées par réaction avec l'acide chloracétique ou du chloracétate de soude.

- 5 (9) Les copolymères alkyl(C₁-C₅)vinyléther / anhydride maléique modifié partiellement par semiamidification avec une N,N-dialkylaminoalkylamine telle que la N,N-diméthylaminopropylamine ou par semiestérification avec une N,N-dialcanolamine. Ces copolymères peuvent également comporter d'autres comonomères vinyliques tels que le vinylcaprolactame.

10

Les polymères amphotères particulièrement préférés selon l'invention sont ceux de la famille (1).

- 15 Selon l'invention, le ou les polymères amphotères peuvent représenter de 0,01 % à 10 % en poids, de préférence de 0,05 % à 5 % en poids, et encore plus préférentiellement de 0,1 % à 3 % en poids, du poids total de la composition.

- 20 Les compositions de l'invention comprennent de préférence un ou plusieurs tensioactifs. Le ou les tensioactifs peuvent être indifféremment choisis, seuls ou en mélanges, au sein des tensioactifs anioniques, amphotères, non ioniques, zwitterioniques et cationiques.

- Les tensioactifs convenant à la mise en oeuvre de la présente invention sont notamment les suivants :

25

(i) Tensioactif(s) anionique(s) :

- 30 A titre d'exemple de tensio-actifs anioniques utilisables, seuls ou mélanges, dans le cadre de la présente invention, on peut citer notamment (liste non limitative) les sels (en particulier sels alcalins, notamment de sodium, sels d'ammonium, sels d'amines, sels d'aminoalcools ou sels de magnésium) des composés suivants : les alkylsulfates, les alkyléthersulfates, alkylamidoéthersulfates, alkylarylpolyéthersulfates, monoglycérides sulfates ; les alkylsulfonates, alkylphosphates, alkylamidesulfonates, alkylarylsulfonates, α-oléfine-sulfonates, paraffine-sulfonates ; les alkyl(C₆-C₂₄) sulfosuccinates, les alkyl(C₆-C₂₄) éthersulfosuccinates, les alkyl(C₆-C₂₄) amidesulfosuccinates ; les alkyl(C₆-C₂₄) sulfoacétates ; les acyl(C₆-C₂₄) sarcosinates et les acyl(C₆-C₂₄) glutamates. On peut

35

également utiliser les esters d'alkyl(C_6-C_{24})polyglycosides carboxyliques tels que les alkylglucoside citrates, les alkylpolyglycoside tartrate et les alkylpolyglycoside sulfosuccinates., les alkylsulfosuccinamates ; les acyliséthionates et les N-acyltaurates, le radical alkyle ou acyle de tous ces différents composés comportant de préférence de 12 à 20 atomes de carbone, et le radical aryl désignant de préférence un groupement phényle ou benzyle. Parmi les tensioactifs anioniques encore utilisables, on peut également citer les sels d'acides gras tels que les sels des acides oléique, ricinoléique, palmitique, stéarique, les acides d'huile de coprah ou d'huile de coprah hydrogénée ; les acyl-lactylates dont le radical acyle comporte 8 à 20 atomes de carbone. On peut également utiliser les acides d'alkyl D galactoside uroniques et leurs sels, les acides alkyl (C_6-C_{24}) éther carboxyliques polyoxyalkylénés, les acides alkyl(C_6-C_{24})aryl éther carboxyliques polyoxyalkylénés, les acides alkyl(C_6-C_{24}) amido éther carboxyliques polyoxyalkylénés et leurs sels, en particulier ceux comportant de 2 à 50 groupements oxyde d'alkylène en particulier d'éthylène, et leurs mélanges.

15

(ii) Tensioactif(s) non ionique(s) :

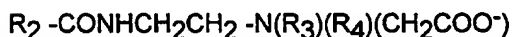
Les agents tensioactifs non-ioniques sont, eux aussi, des composés bien connus en soi (voir notamment à cet égard "Handbook of Surfactants" par M.R. PORTER, éditions Blackie & Son (Glasgow and London), 1991, pp 116-178) et leur nature ne revet pas, dans le cadre de la présente invention, de caractère critique. Ainsi, ils peuvent être notamment choisis parmi (liste non limitative) les alcools, les alpha-diols, les alkylphénols polyéthoxylés, polypropoxylés, ayant une chaîne grasse comportant par exemple 8 à 18 atomes de carbone, le nombre de groupements oxyde d'éthylène ou oxyde de propylène pouvant aller notamment de 2 à 50. On peut également citer les copolymères d'oxyde d'éthylène et de propylène, les condensats d'oxyde d'éthylène et de propylène sur des alcools gras ; les amides gras polyéthoxylés ayant de préférence de 2 à 30 moles d'oxyde d'éthylène, les amides gras polyglycérolés comportant en moyenne 1 à 5 groupements glycérol et en particulier 1,5 à 4 ; les amines grasses polyéthoxylées ayant de préférence 2 à 30 moles d'oxyde d'éthylène ; les esters d'acides gras du sorbitan oxyéthylénés ayant de 2 à 30 moles d'oxyde d'éthylène ; les esters d'acides gras du sucrose, les esters d'acides gras du polyéthylèneglycol, les alkylpolyglycosides, les dérivés de N-alkyl glucamine, les oxydes d'amines tels que les oxydes d'alkyl ($C_{10} - C_{14}$) amines ou les oxydes de N-acylaminopropylmorpholine. On notera que les alkylpolyglycosides constituent des tensio-actifs non-ioniques rentrant particulièrement bien dans le cadre de la présente invention.

35

(iii) Tensioactif(s) amphotère(s) ou zwitterionique(s) :

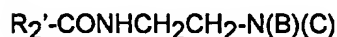
Les agents tensioactifs amphotères ou zwitterioniques, dont la nature ne revet pas dans
 5 le cadre de la présente invention de caractère critique, peuvent être notamment (liste non
 limitative) des dérivés d'amines secondaires ou tertiaires aliphatiques, dans lesquels le
 radical aliphatique est une chaîne linéaire ou ramifiée comportant 8 à 18 atomes de
 carbone et contenant au moins un groupe anionique hydrosolubilisant (par exemple
 10 alkyl (C₈-C₂₀) bétaines, les sulfobétaines, les alkyl (C₈-C₂₀) amidoalkyl (C₁-C₆)
 bétaines ou les alkyl (C₈-C₂₀) amidoalkyl (C₁-C₆) sulfobétaines.

Parmi les dérivés d'amines, on peut citer les produits vendus sous la dénomination
 MIRANOL, tels que décrits dans les brevets US-2 528 378 et US-2 781 354 et classés
 15 dans le dictionnaire CTFA, 3ème édition, 1982, sous les dénominations
 Amphocarboxyglycinates et Amphocarboxypropionates de structures respectives :



dans laquelle : R₂ désigne un radical alkyle d'un acide R₂-COOH présent dans l'huile de
 coprah hydrolysée, un radical heptyle, nonyle ou undécyle, R₃ désigne un groupement
 20 bêta-hydroxyéthyle et R₄ un groupement carboxyméthyle ;

et



dans laquelle :

B représente -CH₂CH₂OX', C représente -(CH₂)_z -Y', avec z = 1 ou 2,

25 X' désigne le groupement -CH₂CH₂-COOH ou un atome d'hydrogène

Y' désigne -COOH ou le radical -CH₂ - CHOH - SO₃H

R₂' désigne un radical alkyle d'un acide R_g -COOH présent dans l'huile de coprah ou
 dans l'huile de lin hydrolysée, un radical alkyle, notamment en C₇, C₉, C₁₁ ou C₁₃, un
 radical alkyle en C₁₇ et sa forme iso, un radical C₁₇ insaturé.

30

Ces composés sont classés dans le dictionnaire CTFA, 5ème édition, 1993, sous les
 dénominations Disodium Cocoamphodiacetate, Disodium Lauroamphodiacetate,
 Disodium Caprylamphodiacetate, Disodium Capryloamphodiacetate, Disodium Coco-
 amphodipropionate, Disodium Lauroamphodipropionate, Disodium Caprylampho-

dipropionate, Disodium Capryloamphodipropionate, Lauroamphodipropionic acid, Coco-amphodipropionic acid.

A titre d'exemple on peut citer le cocoamphodiacetate commercialisé sous la dénomination commerciale MIRANOL® C2M concentré par la société RHODIA CHIMIE.

5

(iv) Tensioactifs cationiques :

Parmi les tensioactifs cationiques on peut citer en particulier (liste non limitative) : les sels d'amines grasses primaires, secondaires ou tertiaires, éventuellement polyoxyalkylénées ; les sels d'ammonium quaternaire tels que les chlorures ou les bromures de tétraalkylammonium, d'alkylamidoalkyltrialkylammonium, de trialkylbenzylammonium, de trialkylhydroxyalkyl-ammonium ou d'alkylpyridinium; les dérivés d'imidazoline ; ou les oxydes d'amines à caractère cationique.

15 Les quantités d'agents tensioactifs présents dans la composition selon l'invention peuvent varier de 0,01 à 40% et de préférence de 0,5 à 30% du poids total de la composition.

20 Les compositions selon l'invention peuvent également contenir d'autres agents d'ajustement de la rhéologie tels que les épaississants cellulosiques (hydroxyéthylcellulose, hydroxypropylcellulose, carboxyméthylcellulose..), la gomme de guar et ses dérivés(hydroxypropylguar..), les gommes d'origine microbienne (gomme de xanthane, gomme de scléroglycane..), les épaississants synthétiques tels que les homopolymères réticulés d'acide acrylique ou d'acide acrylamidopropanesulfonique et
25 les polymères associatifs non ioniques, anioniques, cationiques ou amphotères, tels que les polymères commercialisés sous les appellations PEMULEN TR1 ou TR2 par la société GOODRICH, SALCARE SC90 par la société ALLIED COLLOIDS, ACULYN 22, 28, 33, 44, ou 46 par la société ROHM & HAAS et ELFACOS T210 et T212 par la société AKZO.

30

Ces épaississants d'appoint peuvent représenter de 0,01 à 10% en poids du poids total de la composition.

35 Un autre objet de l'invention est un procédé de teinture d'oxydation des fibres kératiniques humaines et en particulier des cheveux mettant en oeuvre une composition colorante

comprenant dans un support approprié pour la teinture desdites fibres au moins un colorant d'oxydation et une composition oxydante telle que définie ci-dessus.

- 5 Selon ce procédé, on applique sur les fibres au moins une composition colorante telle que définie précédemment, la couleur étant révélée à pH acide, neutre ou alcalin à l'aide d'une composition oxydante selon l'invention qui est appliquée simultanément ou séquentiellement, avec ou sans rinçage intermédiaire.

- 10 Selon une forme de mise en oeuvre particulièrement préférée du procédé de teinture selon l'invention, on mélange, au moment de l'emploi, la composition colorante décrite ci-dessus avec une composition oxydante selon l'invention. Le mélange obtenu est ensuite appliqué sur les fibres kératiniques et on laisse poser pendant 3 à 50 minutes environ, de préférence 5 à 30 minutes environ, après quoi on rince, on lave au shampoing, on rince à nouveau et on sèche.

15

Un autre objet de la présente invention est un procédé de déformation permanente des fibres kératiniques humaines et en particulier des cheveux, utilisant comme composition oxydante la composition définie ci-dessus.

- 20 Selon ce procédé, on applique sur la fibre kératinique à traiter une composition réductrice, la fibre kératinique étant mise sous tension mécanique avant, pendant ou après ladite application, on rince éventuellement la fibre, on applique sur la fibre éventuellement rincée la composition oxydante de la présente invention puis on rince éventuellement à nouveau la fibre.

- 25 La première étape de ce procédé consiste à appliquer sur les cheveux une composition réductrice. Cette application se fait mèche par mèche ou globalement.

La composition réductrice comprend au moins un agent réducteur, qui peut être en particulier choisi parmi l'acide thioglycolique, la cystéine, la cystéamine, le thioglycolate de glycérol, l'acide thiolactique, ou les sels des acides thiolactique ou thioglycolique.

- 30 L'habituelle étape de mise sous tension des cheveux sous une forme correspondant à la forme finale désirée pour ces derniers (boucles par exemple) peut être mise en oeuvre par tout moyen, mécanique notamment, approprié et connu en soi pour maintenir sous tension des cheveux, tels que par exemple rouleaux, bigoudis et analogues.

Les cheveux peuvent également être mis en forme sans l'aide de moyens extérieurs, simplement avec les doigts.

- 35 Avant de procéder à l'étape suivante facultative de rinçage, il convient, de manière classique, de laisser reposer pendant quelques minutes, généralement entre 5 minutes et une heure, de préférence entre 10 et 30 minutes, la chevelure sur laquelle a été

appliquée la composition réductrice, et ceci de façon à bien laisser le temps au réducteur d'agir correctement sur les cheveux. Cette phase d'attente est effectuée de préférence à une température allant de 35 °C à 45 °C, en protégeant de préférence également les cheveux par un bonnet.

5

Dans la deuxième étape, facultative, du procédé (étape (ii)), les cheveux imprégnés de la composition réductrice sont donc ensuite rincés soigneusement par une composition aqueuse.

- 10 Puis, dans une troisième étape (étape (iii)), on applique sur les cheveux ainsi rincés la composition oxydante selon la présente invention, dans le but de fixer la nouvelle forme imposée aux cheveux.

- 15 Comme dans le cas de l'application de la composition réductrice, la chevelure sur laquelle a été appliquée la composition oxydante est ensuite, de manière classique, laissée dans une phase de repos ou d'attente qui dure quelques minutes, généralement entre 3 et 30 minutes, de préférence entre 5 et 15 minutes.

- 20 Le véhicule des compositions réductrice et oxydante utilisées selon l'invention est de préférence un milieu aqueux constitué par de l'eau et peut avantageusement contenir des solvants organiques acceptables sur le plan cosmétique, dont plus particulièrement, des alcools tels que l'alcool éthylique, l'alcool isopropylique, l'alcool benzylique, et l'alcool phényléthylique, ou des polyols ou éthers de polyols tels que, par exemple, les éthers monométhylique, monoéthylique et monobutylique d'éthylèneglycol, le propylèneglycol ou
25 ses éthers tels que, par exemple, le monométhyléther de propylèneglycol, le butylèneglycol, le dipropylèneglycol ainsi que les alkyléthers de diéthylèneglycol comme par exemple, le monoéthyléther ou le monobutyléther du diéthylèneglycol. Les solvants peuvent alors être présents dans des concentrations comprises entre environ 0,5 et 20% et, de préférence, entre environ 2 et 10% en poids par rapport au poids total de la
30 composition.

Si la tension des cheveux était maintenue par des moyens extérieurs, on peut retirer de la chevelure ces derniers (rouleaux, bigoudis et analogues) avant ou après l'étape de fixation.

35

Enfin, dans la dernière étape du procédé selon l'invention (étape (iv)), étape facultative également, les cheveux imprégnés de la composition oxydante sont rincés soigneusement, généralement à l'eau.

- 5 On obtient finalement une chevelure facile à démêler, douce. Les cheveux sont ondulés.

La composition oxydante selon l'invention peut également être utilisée dans un procédé de décoloration des fibres kératiniques humaines et en particulier des cheveux.

- 10 Le procédé de décoloration selon l'invention comprend une étape d'application sur les fibres kératiniques d'une composition oxydante selon l'invention, cette composition comprenant de préférence de l'eau oxygénée en milieu alcalin après mélange extemporané. Classiquement, une deuxième étape du procédé de décoloration selon l'invention est une étape de rinçage des fibres kératiniques.

15

Les exemples suivants illustrent l'invention sans présenter un caractère limitatif.

EXEMPLES DE PREPARATION:

Préparation des esters (méth)acryliques éthoxylés.

20

Ils peuvent être notamment obtenus par action de (méth)acrylate de glycidyle, ou d'acide (méth)acrylique, ou d'un (méth)acrylate d'alkyle, ou d'un halogénure de (méth)acryloyle sur un alcool gras éthoxylé. On peut citer, à titre d'exemples non limitatifs, les préparations suivantes :

25

- a) à partir du méthacrylate de glycidyle et du GENAPOL T-250
- b) à partir de l'acide (méth)acrylique et du GENAPOL UD-070
- c) à partir du (méth)acrylate de méthyle et du GENAPOL LA-090
- d) à partir du chlorure de (méth)acryloyle et du GENAPOL UD-070.

30

- a) Dans un réacteur tricol d'un litre équipé d'un agitateur, d'un thermomètre et d'un condensateur à reflux, on introduit 500g de Genapol T-250 et 75g de méthacrylate de glycidyle. On chauffe le mélange réactionnel à la température de 100°C pendant 2 heures, et on élimine l'excès de méthacrylate de glycidyle par distillation sous pression réduite. Le monomère obtenu peut être utilisé pour la polymérisation sans purification

35

ultérieure.

- b) Dans un réacteur tricol d'un litre équipé d'un agitateur, d'un thermomètre et d'un condensateur à reflux, on introduit 500g de Genapol UD-070, 100g d'acide (méth)acrylique et de l'acide p-toluènesulfonique comme catalyseur. On chauffe le mélange réactionnel au reflux pendant 2 heures, et l'on sépare l'excès d'acide et d'eau formée au cours de la réaction par distillation sous pression réduite. Le monomère obtenu peut être utilisé pour la polymérisation sans purification ultérieure.
- 5
- c) Dans un réacteur tricol d'un litre équipé d'un agitateur, d'un thermomètre et d'un condensateur à reflux, on introduit 500g de Genapol LA-090, 100g de (méth)acrylate de méthyle et 20g de tétraisopropoxyde de titane. On chauffe le mélange réactionnel au reflux pendant 2 heures, et après séparation par distillation de l'alcool formé, on distille l'ester qui reste sous pression réduite. Le monomère obtenu peut être utilisé pour la polymérisation sans purification ultérieure.
- 10
- d) Dans un réacteur tricol d'un litre équipé d'un agitateur, d'un thermomètre et d'un condensateur à reflux, on introduit 500g de Genapol UD-070, 110g de chlorure de (méth)acryloyle et 50g de carbonate de sodium. On chauffe le mélange réactionnel au reflux pendant 2 heures, et l'on sépare l'excès de chlorure d'acide par distillation sous pression réduite. Le monomère obtenu peut être utilisé pour la polymérisation sans purification ultérieure.
- 15
- 20

Polymérisation selon la méthode de précipitation dans le tert-butanol

- Dans un réacteur de 2 litres muni d'un condensateur à reflux, d'une prise de gaz, d'un thermomètre et d'un agitateur, on introduit 500ml de tert-butanol, et la quantité calculée d'AMPS. On neutralise le mélange en introduisant du NH₃, et on ajoute le monomère préparé ci-dessus au mélange réactionnel. On rend le mélange réactionnel inerte par passage d'azote ou d'argon et lorsque la température intérieure a atteint 60°C, on introduit l'initiateur (AIBN) pour amorcer la polymérisation.
- 25
- 30
- Après quelques minutes, le polymère ainsi préparé précipite. On porte le mélange à reflux pendant 2 heures, et on sépare le polymère du solvant par filtration à la trompe, puis on le sèche sous pression réduite.

De la façon décrite ci-dessus, on a préparé les polymères suivants :
(à partir des réactants suivants en des quantités exprimées en grammes)

Méthacrylate de Genapol T-250	10	20	30	97
AMPS neutralisé par NH ₃	90	80	90	3
Méthylène-bis-acrylamide (réticulant) ..			1,5	
Méthacrylate d'allyle (réticulant).....		1,7		
TMPTA (réticulant).....	1,8			1,8
Azobisisobutyronitrile (initiateur).....			1	
Peroxyde dilauryle (initiateur).....	1	1		1
Tert-butanol.....	300	300	300	300

5

EXEMPLE 1: Composition de teinture d'oxydation:

Composition colorante :

On a utilisé la nuance châtain foncé de la gamme du commerce

10 EXCELLENCE CREME.

Composition oxydante:

- Copolymère acide acrylamido-2-méthyl-2-propane-sulfonique/
n-dodécylacrylamide (3,5%/96,5%) neutralisé à 100% par la soude..... 1 g
- 15 - Peroxyde d'hydrogèneq.s..... 20 volumes
- Pyrophosphate tétrasodique (0,02g) et stannate de sodium (0,04 g)
- Agent séquestrant : pentaacétate pentasodique0,06 MA*
- Eau déminéralisée.....q.s.p..... 100g

20 MA* désigne Matière Active

Au moment de l'emploi, la composition colorante a été mélangée à la composition oxydante dans un rapport pondéral 1/1,5.

25 Le mélange obtenu a été appliqué sur des mèches de cheveux gris à 90 % de blancs à raison de 10 g pour 1 g de cheveux , et laissé poser 30 minutes.

Les cheveux ont ensuite été rincés, lavés avec un shampoing standard puis séchés.

On a obtenu une nuance châtain foncé uniforme.

EXEMPLE 2: Composition de déformation permanente:

On a préparé la composition réductrice suivante (exprimée en grammes) :

5

Acide thioglycolique.....	9,2
Arginine.....	15
Ammoniaque à 20% d'NH ₃	9,3
Carbonate d'ammonium.....	4,5
Cocoylamidopropylbétaine/monolaurate de glycérol (25/5) en solution aqueuse à 30%.....	1,3
Peptisant.....	0,8
Alcool isostéarylique (TEGO ALKANOL 66 vendu par la société GOLDSCHMIDT).....	12
Agent séquestrant.....	0,4
Parfum.....	0,4
Eau déminéralisée.....q.s.p.....	100

Cette composition réductrice a été appliquée sur une mèche de cheveux humides, préalablement enroulée sur un bigoudi de 9 mm de diamètre.

Après 10 minutes de temps de pause, on l'a rincée abondamment à l'eau.

10 On a ensuite appliqué la composition oxydante suivante :

Composition oxydante:

- Copolymère acide acrylamido-2-méthyl-2-propane-sulfonique/
n-dodécylacrylamide (3,5%/96,5%) neutralisé à 100% par la soude.....1 g

- Eau oxygénée 8 volumes

15 - Pyrophosphate tétrasodique (0,02g) et stannate de sodium (0,04 g)

- Agent séquestrant : pentaacétate pentasodique0,06 MA*

- Eau déminéralisée.....q.s.p..... 100g

MA* désigne Matière Active

20

Après 10 minutes de temps de pause, on a rincé à nouveau abondamment la mèche.

Puis on a déroulé les cheveux du bigoudi et on les a séchés.

La mèche a été ondulée.

Des résultats similaires ont été obtenus en remplaçant le copolymère acide acrylamido-2-méthyl-2-propane-sulfonique/n-dodécylacrylamide neutralisé par la soude des exemples 1 et 2 ci-dessus par un copolymère réticulé par du méthylène-bis-acrylamide constitué de
5 75% en poids de motifs AMPS neutralisés par NH_3 et de 25% en poids de motifs de formule (III) dans laquelle $\text{R}_1=\text{H}$, $\text{R}_4=\text{C}_{16}\text{-C}_{18}$ et $x=25$.

Des résultats similaires ont été obtenus en remplaçant le copolymère acide acrylamido-2-méthyl-2-propane-sulfonique/n-dodécylacrylamide neutralisé par la soude des exemples
10 1 et 2 ci-dessus par un copolymère réticulé par du méthacrylate d'allyle constitué de 90% en poids de motifs AMPS neutralisés par NH_3 et de 10% en poids de motifs méthacrylate de GENAPOL T-250 [motifs de formule (III) dans laquelle $\text{R}_1=\text{CH}_3$, $\text{R}_4=\text{C}_{16}\text{-C}_{18}$ et $x=25$], ou par un copolymère réticulé par du méthacrylate d'allyle constitué de 80% en poids de motifs AMPS neutralisés par NH_3 et de 20% en poids de motifs méthacrylate de
15 GENAPOL T-250 [motifs de formule (III) dans laquelle $\text{R}_1=\text{CH}_3$, $\text{R}_4=\text{C}_{16}\text{-C}_{18}$ et $x=25$].

REVENDICATIONS

1. Composition cosmétique et/ou dermatologique destinée au traitement des matières
5 kératiniques, caractérisée par le fait qu'elle comprend dans un support approprié pour les matières kératiniques :
- (a) au moins un polymère amphiphile comportant au moins un monomère à insaturation éthylénique à groupement sulfonique, sous forme libre ou partiellement ou totalement neutralisée et en outre au moins une partie hydrophobe et,
10 (b) au moins un oxydant.
2. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que la partie hydrophobe du polymère amphiphile comporte de 6 à 50 atomes de carbone.
- 15 3. Composition selon la revendication 2, caractérisée par le fait que la partie hydrophobe du polymère amphiphile comporte de 6 à 22 atomes de carbone.
4. Composition selon la revendication 3, caractérisée par le fait que la partie hydrophobe du polymère amphiphile comporte de 6 à 18 atomes de carbone.
20
5. Composition selon la revendication 4, caractérisée par le fait que la partie hydrophobe du polymère amphiphile comporte de 12 à 18 atomes de carbone.
6. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée par le
25 fait que les polymères amphiphiles sont neutralisés partiellement ou totalement par une base minérale ou organique.
7. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée par le fait que les polymères amphiphiles ont un poids moléculaire moyen en nombre allant de
30 1000 à 20 000 000 g/mole.
8. Composition selon la revendication 7, caractérisée par le fait que le poids moléculaire moyen en nombre varie de 20 000 à 5 000 000 g/mole.

9. Composition selon la revendication 8, caractérisée par le fait que le poids moléculaire moyen en nombre varie de 100 000 à 1 500 000 g/mole.
- 5 10. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'une solution aqueuse à 1% en poids desdits polymères présente à la température de 25°C une viscosité mesurée au viscosimètre Brookfield, aiguille 7, allant de 20 000 mPas à 100 000 mPas.
- 10 11. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les polymères amphiphiles sont préparés par polymérisation radicalaire par précipitation dans le tert-butanol.
12. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée
15 par le fait que les polymères amphiphiles sont réticulés ou non-réticulés.
13. Composition selon la revendication 12, caractérisée par le fait que les polymères amphiphiles sont réticulés.
- 20 14. Composition selon la revendication 13, caractérisée par le fait que le ou les agents de réticulation sont choisis parmi les composés à polyinsaturation oléfinique.
15. Composition selon la revendication 14, caractérisée par le fait que le ou les agents de réticulation sont choisis parmi le méthylène-bis-acrylamide, le méthacrylate
25 d'allyle ou le triméthylol propane triacrylate (TMPTA).
16. Composition selon l'une quelconque des revendications 13 à 15, caractérisée par le fait que le taux de réticulation varie de préférence de 0,01 à 10% en moles et plus particulièrement de 0,2 à 2% en moles par rapport au polymère.

17. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le monomère à insaturation éthylénique à groupement sulfonique est choisi parmi l'acide vinylsulfonique, l'acide styrène sulfonique, les acides (méth)acrylamido(C₁-C₂₂)alkylsulfoniques, les acides N-(C₁-C₂₂)alkyl(méth)acrylamido(C₁-C₂₂)alkylsulfoniques ainsi que leurs formes partiellement ou totalement neutralisées.
18. Composition selon la revendication 17, caractérisée par le fait que le monomère à insaturation éthylénique à groupement sulfonique est choisi parmi l'acide acrylamido-méthane-sulfonique, l'acide acrylamido-éthane-sulfonique, l'acide acrylamido-propane-sulfonique, l'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane-sulfonique, l'acide méthacrylamido-2-méthylpropane-sulfonique, l'acide 2-acrylamido-n-butane-sulfonique, l'acide 2-acrylamido-2,4,4-triméthylpentane-sulfonique, l'acide 2-méthacrylamido-dodécyl-sulfonique, l'acide 2-acrylamido-2,6-diméthyl-3-heptane-sulfonique, ainsi que leurs formes partiellement ou totalement neutralisées.
19. Composition selon l'une quelconque des revendications 17 ou 18, caractérisée par le fait que le monomère à insaturation éthylénique à groupement sulfonique est l'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane-sulfonique (AMPS), ainsi que ses formes partiellement ou totalement neutralisées.
20. Composition selon la revendication 19, caractérisée par le fait que les polymères amphiphiles sont choisis parmi les polymères statistiques d'AMPS modifiés par réaction avec une n-mono(C₆-C₂₂)alkylamine ou une di-n-(C₆-C₂₂)alkylamine.
21. Composition selon l'une quelconque des revendications 19 ou 20, caractérisée par le fait que les polymères amphiphiles d'AMPS contiennent en plus au moins un monomère à insaturation éthylénique ne comportant pas de chaîne grasse.
22. Composition selon la revendication 20, caractérisée par le fait que le monomère à insaturation éthylénique ne comportant pas de chaîne grasse est choisi parmi les acides (méth)acryliques et leurs dérivés alkyl substitués en β, et leurs esters obtenus avec des monoalcools ou des mono- ou polyalkylèneglycols, ou bien parmi les (méth)acrylamides, la vinylpyrrolidone, l'anhydride maléique, l'acide itaconique ou l'acide maléique, ou les mélanges de ces composés.

23. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 19, caractérisée par le fait que les polymères amphiphiles d'AMPS sont choisis parmi les copolymères amphiphiles d'AMPS et d'au moins un monomère hydrophobe à insaturation éthylénique comportant au moins une partie hydrophobe ayant de 6 à 50 atomes de carbone.

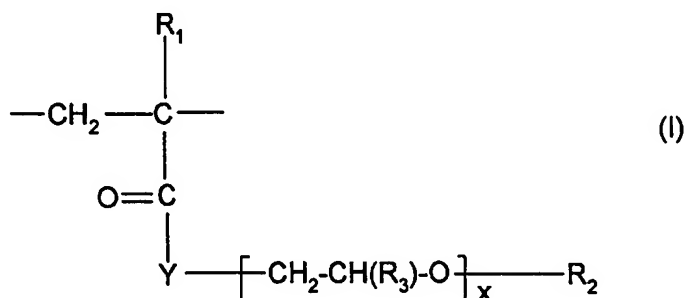
5

24. Composition selon la revendication 23, caractérisée par le fait que la partie hydrophobe comporte de 6 à 22 atomes de carbone.

10 25. Composition selon la revendication 24, caractérisée par le fait que la partie hydrophobe comporte de 6 à 18 atomes de carbone.

26. Composition selon la revendication 25, caractérisée par le fait que la partie hydrophobe comporte de 12 à 18 atomes de carbone.

15 27. Composition selon l'une quelconque des revendications 23 à 26, caractérisée par le fait que le monomère hydrophobe à insaturation éthylénique est choisi parmi les acrylates ou les acrylamides de formule (I) suivante :



20 dans laquelle R_1 et R_3 , identiques ou différents, désignent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle linéaire ou ramifié en C_1 - C_6 (de préférence méthyle) ; Y désigne O ou NH ; R_2 désigne un radical hydrocarboné hydrophobe comportant au moins de 6 à 50 atomes de carbone et plus préférentiellement de 6 à 22 atomes de carbone et encore plus préférentiellement de 6 à 18 atomes de carbone et plus particulièrement de 12 à 18

25 atomes de carbone ; x désigne un nombre de moles d'oxyde d'alkylène et varie de 0 à 100.

28. Composition selon la revendication 27, caractérisée par le fait que le radical hydrophobe R_2 est choisi parmi les radicaux alkyles en C_6-C_{18} , linéaires, ramifiés ou cycliques ; les radicaux alkylperfluorés en C_6-C_{18} ; le radical cholestéryle ou un ester de cholestérol ; les groupes polycycliques aromatiques.

5

29. Composition selon l'une quelconque des revendications 27 ou 28 caractérisée par le fait que le monomère de formule (I) comporte en plus au moins un motif oxyde d'alkylène ($x \geq 1$).

10 30. Composition selon l'une quelconque des revendications 27 à 29, caractérisée par le fait que le monomère de formule (I) comporte en plus au moins une chaîne polyoxyalkylénée.

15 31. Composition selon la revendication 30, caractérisée par le fait que la chaîne polyoxyalkylénée est constituée de motifs oxyde d'éthylène et/ou de motifs oxyde de propylène.

32. Composition selon la revendication 31, caractérisée par le fait que la chaîne polyoxyalkylénée est constituée uniquement de motifs oxyde d'éthylène.

20

33. Composition selon l'une quelconque des revendications 27 à 32, caractérisée par le fait que le nombre de motifs oxyalkylénés varie de 3 à 100.

25 34. Composition selon la revendication 33, caractérisée par le fait que le nombre de motifs oxyalkylénés varie de 3 à 50.

35. Composition selon la revendication 34, caractérisée par le fait que le nombre de motifs oxyalkylénés varie de 7 à 25.

30 36. Composition selon l'une quelconque des revendications 23 à 28, caractérisée par le fait que le polymère amphiphile d'AMPS est choisi parmi :

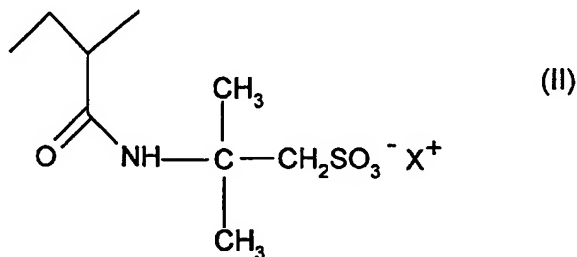
- les copolymères réticulés ou non réticulés, neutralisés ou non, comportant de 15 à 60% en poids de motifs AMPS et de 40 à 85% en poids de motifs (C₈-C₁₆)alkyl(méth)acrylamide ou de motifs (C₈-C₁₆)alkyl(méth)acrylate, par rapport au polymère ;
- 5 - les terpolymères comportant de 10 à 90% en mole de motifs acrylamide, de 0,1 à 10% en mole de motifs AMPS et de 5 à 80% en mole de motifs n-(C₈-18)alkylacrylamide, par rapport au polymère.

37. Composition selon l'une quelconque des revendications 23 à 28, caractérisée par le fait que le polymère amphiphile d'AMPS est choisi parmi :

- les copolymères non réticulés et réticulés d'AMPS partiellement ou totalement neutralisé et de méthacrylate de n-dodécyle.
- les copolymères non réticulés et réticulés d'AMPS partiellement ou totalement neutralisé et de n-dodécylméthacrylamide.

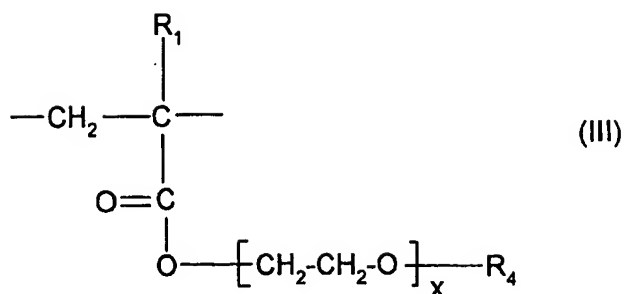
15

38. Composition selon les revendications 23 à 35, caractérisée par le fait que le polymère amphiphile d'AMPS est choisi parmi les copolymères constitués de motifs acide 2-acrylamido-2-méthylpropane-sulfonique (AMPS) de formule (II) suivante :



20 dans laquelle X⁺ est un proton, un cation de métal alcalin, un cation alcalino-terreux ou l'ion ammonium,

et de motifs de formule (III) suivante :



- 5 dans laquelle x désigne un nombre entier variant de 3 à 100, de préférence de 5 à 80 et plus préférentiellement de 7 à 25 ; R_1 a la même signification que celle indiquée ci-dessus dans la formule (I) et R_4 désigne un alkyle linéaire ou ramifié en C_6 - C_{22} et plus préférentiellement en C_{10} - C_{22} .

39. Composition selon la revendication 38, caractérisée par le fait que $x = 25$, R_1 est méthyle et R_4 est n-dodécyle.
- 10 40. Composition selon la revendication 27 ou 38, caractérisée par le fait que la proportion molaire en % des motifs de formule (I) ou des motifs de formule (III) dans les polymères varie de 50,1 à 99,9%.
- 15 41. Composition selon la revendication 27 ou 38, caractérisée par le fait que la proportion molaire en % des motifs de formule (I) ou des motifs de formule (III) dans les polymères varie de 0,1 à 50%.
- 20 42. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les polymères amphiphiles sont présents dans des concentrations allant de 0,01 à 30% en poids, plus préférentiellement de 0,1 à 10% en poids, encore plus préférentiellement de 0,1 à 5% en poids, et plus particulièrement encore de 0,5 à 2% en poids par rapport au poids total de la composition.
- 25 43. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 42, caractérisée par le fait que l'agent oxydant est choisi dans le groupe formé par le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les perborates, les persulfates, ou leurs mélanges.

44. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 43, caractérisée par le fait que l'agent oxydant est le peroxyde d'hydrogène.
- 5 45. Composition selon la revendication 44, caractérisée par le fait que la concentration en peroxyde d'hydrogène varie de 0,5 à 40 volumes et de préférence de 2 à 30 volumes.
46. Composition selon la revendication 44, caractérisée par le fait que l'agent oxydant est l'eau oxygénée.
- 10 47. Composition selon la revendication 46, caractérisée par le fait que l'eau oxygénée contient un agent stabilisant.
48. Composition selon la revendication 47, caractérisée par le fait que l'agent stabilisant est choisi parmi les pyrophosphates de métaux alcalins ou alcalino-terreux, les stannates
15 des métaux alcalins ou alcalino-terreux, la phénacétine, ou les sels d'acides et d'oxyquinoléine.
49. Composition selon la revendication 48, caractérisée par le fait que l'agent stabilisant est un stannate ou un stannate associé à un pyrophosphate.
20
50. Composition selon l'une quelconque des revendications 46 à 49, caractérisée par le fait que la concentration en agent stabilisant varie de 0,0001 à 5% en poids et de préférence de 0,01 à 2% en poids par rapport au poids total de la composition.
- 25 51. Composition selon l'une quelconque des revendications 44 à 50, caractérisée par le fait que le rapport des concentrations du peroxyde d'hydrogène aux agents stabilisants varie de 0,05 à 1000, de préférence de 0,1 à 500 et plus particulièrement de 1 à 200.
- 30 52. Composition selon l'une quelconque des revendications 44 à 51, caractérisée par le fait que le rapport des concentrations du ou des polymères amphiphiles définis selon les revendications 1 à 42, aux agents stabilisants, varie de 0,05 à 1000, de préférence de 0,1 à 500 et plus particulièrement de 1 à 200.
- 35 53. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le rapport des concentrations du ou des polymères amphiphiles définis selon les revendications 1 à 42, aux agents oxydants, varie de 0,001 à 10, de préférence de 0,01 à 5 et plus particulièrement de 0,02 à 1.



RAPPORT DE RECHERCHE 2818543

PRÉLIMINAIRE PARTIEL

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

voir FEUILLE(S) SUPPLÉMENTAIRE(S)

N° d'enregistrement
national

FA 600092

FR 0100328

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendications concernées	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	FR 2 753 372 A (OREAL) 20 mars 1998 (1998-03-20) * revendications *	1-62	A61K7/13 A61K7/135 A61K7/09
X	US 6 110 451 A (MATZ GARY F ET AL) 29 août 2000 (2000-08-29) * colonne 17, ligne 48 - colonne 18, ligne 25; revendications 1,9,12,17 *	1-62	
A	EP 0 750 899 A (SHISEIDO CO LTD) 2 janvier 1997 (1997-01-02) * revendications; exemple 9 *	1-62	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)
			A61K
Date d'achèvement de la recherche		Examinateur	
29 août 2001		Beyss, E	
<p>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>			

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0100328 FA 600092**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 29-08-2001.
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française.

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2753372 A	20-03-1998	CA 2214452 A	17-03-1998
		DE 69700125 D	08-04-1999
		DE 69700125 T	24-06-1999
		EP 0829258 A	18-03-1998
		ES 2131986 T	01-08-1999
		JP 2965533 B	18-10-1999
		JP 10101532 A	21-04-1998
		US 6180118 B	30-01-2001
US 6110451 A	29-08-2000	AU 3122500 A	12-07-2000
		WO 0037041 A	29-06-2000
EP 0750899 A	02-01-1997	JP 9020615 A	21-01-1997
		JP 9040584 A	10-02-1997
		JP 9136825 A	27-05-1997
		JP 9136826 A	27-05-1997
		JP 9141079 A	03-06-1997
		JP 9141080 A	03-06-1997
		JP 9141081 A	03-06-1997